BODEMANN'S

ANLEITUNG ZUR BERG- UND HÜTTEN-MÄNNISCHEN PROBIERKUNST.

VERVOLLSTÄNDIGT UND GROSSENTHEILS UMGEARBEITET

VON

BRUNO KERL.

TH. BODEMANN'S

ANLEITUNG

ZUR

BERG- UND HÜTTENMÄNNISCHEN

PROBIERKUNST.

VERVOLLSTÄNDIGT UND THEILWEISE UMGEARBEITET

VON

BRUNO KERL

KÖNIGL. HANNOV. HÜTTENMEISTER UND LEHRER DER HÜTTENKUNDE UND PROBIERKUNST AN DER KÖNIGL. BERGSCHULE ZU CLAUSTHAL.

ZWEITE AUFLAGE.

MIT FÜNF FIGURENTAFELN.

CLAUSTHAL 1856.

VERLAG DER GROSSESCHEN BUCHHANDLUNG.

SR. EXCELLENZ

Herrn

Georg Eduard Wilhelm

Grafen von Kielmannsegge,

Königlich Hannoverschem Minister des Königlichen Hauses, der Finanzen und des Handels, Vorstand des Gesammt-Ministeriums, Grosskreuz des Königlichen Guelphen-Ordens &c. &c.

ehrfurchtsvoll gewidmet

von

Bruno Kerl.

Vorwort
zur ersten Auflage.

Dieses Buch ist veranlasst worden durch den Wunsch, bei der mir obliegenden Ertheilung des Unterrichts in der berg- und hüttenmännischen Probierkunst an der hiesigen Bergschule einen Leitfaden zu haben, welcher vorzugsweise auf das künftige praktische Bedürfnis des Schülers gerichtet ist.

Eine allgemeine Kenntnis der ersten Anfangsgründe der unorganischen Chemie und Mineralogie habe ich vorausgesetzt, dagegen absichtlich Alles weggelassen, was mir zweckmässiger der analytischen Chemie anzugehören schien.

Obgleich in diesem kleinen Buche eben keine grossen Beiträge zur Probierkunst vorkommen, so glaubte ich doch, dass dessen Abfassung nicht ohne Nutzen sein dürfte, da sich der Anfänger weder alle neuere Literatur anschaffen, noch solche durchstudieren kann. Ich habe daher aus der vorhandenen,

theils gesammelten, theils in Journalen und einzelnen Schriften zerstreuten Literatur der Probierkunst dasjenige ausgewählt, was mir nach eigener Prüfung dem Zwecke am entsprechendsten zu sein schien und mit eigenen Erfahrungen und Bemerkungen verschmolzen hier mitgetheilt, so dass ich hoffen darf, es werde auch denen diese Anleitung nicht unwillkommen sein, welche sich durch eine kurze Übersicht von dem jetzigen Stande der berg- und hüttenmännischen Probierkunst unterrichten wollen.

Clausthal, im April 1844.

Th. Bodemann.

Vorwort
zur zweiten Auflage.

Auf den dringenden Wunsch des Verlegers der Bodemannschen Probierkunst habe ich die Herausgabe einer zweiten Auflage dieses Werkes besorgt. Nach Kräften bin ich bemüht gewesen, die beifällig aufgenommene Arbeit meines, leider viel zu früh heimgegangenen, mir unvergesslichen Lehrers durch die seit den letzten zehn Jahren in der Probierkunst gemachten Erfahrungen zu vervollständigen und durch Eintheilung derselben in Abschnitte und Paragraphen, sowie auch durch Marginalien die Übersicht zu erleichtern.

In der ersten Abtheilung, der Propädeutik der berg- und hüttenmännischen Probierkunst, ist die Anordnung der früheren Bearbeitung im Wesentlichen beibehalten, jedoch eine nicht unbedeutende Vermehrung derselben durch geeignete Zusätze eingetreten.

Die zweite Abtheilung, welche die quantitativen dokimastischen Proben enthält, hat fast durchweg eine Umarbeitung erfahren müssen, um den Anforderungen hinsichtlich der Classification und Vollständigkeit der Probiermethoden zu entsprechen. Dabei ist bei der häufigen Unzuverlässigkeit des trockenen Weges dem nassen Wege, namentlich aber den bewährt gefundenen Titriermethoden, eine zweckdienliche Berücksichtigung zu Theil geworden.

Clausthal, im Februar 1857.

Bruno Kerl.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Erste Abtheilung.

Propädeutik der berg- und hüttenmännischen Probierkunst.

Erster Abschnitt.

Waagen und Gewichte.

Zweiter Abschnitt.

Erhitzungs- und Erwärmungs-Apparate.

Dritter Abschnitt.

Gefässe und übrige Geräthschaften.

Vierter Abschnitt.

Gewöhnliche Hülfsmaterialien.

Fünfter Abschnitt.

Nehmen und Vorrichten des Probiergutes.

Sechster Abschnitt.

Gewöhnliche Arbeiten des Probierers.

Siebenter Abschnitt.

Aufstellung und Angabe der durch die dokimastischen Proben gefundenen Resultate.

Zweite Abtheilung.

Quantitative dokimastische Proben.

Erster Abschnitt.

Proben auf Blei.

Erstes Kapitel.

Probierverfahren für Erze und Hüttenproducte, welche das Blei an Schwefel oder Selen gebunden enthalten.

Zweites Kapitel.

Probierverfahren für Erze und Hüttenproducte, welche das Blei als Oxyd enthalten.

Zweites Kapitel.

Kupferproben auf nassem Wege.

Pag.

Dritter Abschnitt.

Proben auf Eisen.

Vierter Abschnitt.

Proben auf Silber.

Erstes Kapitel.

Silberproben auf trockenem Wege.

Zweites Kapitel.

Silberproben auf nassem Wege.

Sechster Abschnitt.

Proben auf Platin.

Erstes Kapitel

Untersuchung der Platinerze auf den technisch darstellbaren Platingehalt.

Zweites Kapitel.

Probierung Gold, Silber und Kupfer enthaltender Legierungen, in denen Platin einen Bestandtheil ausmacht.

Siebenter Abschnitt.

Proben auf Quecksilber.

Erstes Kapitel.

Quecksilberproben auf trockenem Wege.

Pag.

Vierzehnter Abschnitt.

Proben auf Chrom.

Fünfzehnter Abschnitt.

Prüfung des Braunsteins.

Erstes Kapitel.

Ermittelung der Sauerstoff- oder der Chlormenge, welche ein Manganerz resp. mit Schwefelsäure oder aus einer chlorhaltigen Substanz zu entwickeln vermag.

Zweites Kapitel.

Ermittelung des zur Zerlegung eines Manganerzes erforderlichen Säurequantums.

Sechszehnter Abschnitt.

Proben auf Arsen.

Siebenzehnter Abschnitt.

Proben auf Schwefel und auf Rohstein.

Achtzehnter Abschnitt.

Dokimastische Untersuchung der Brennmaterialien.

Nachträge.

Repertorium zu den Figurentafeln.

Tafel I. Fig. 1—17.

Tafel II. Fig. 22—37.

Tafel III. Fig. 38—74.

Tafel IV. Fig. 75—102.

Taf. V. Fig. 103—122.

Zusätze und Berichtigungen.

Pag.
15 Zeile 2 v. u. statt "Fahlen" lies "Fahlun".
16 „ 4 v. o. statt "Millimeter" lies "Milligramm".
56 „ 5 v. u.: Plan und Kostenanschlag von einem Probierlaboratorium von M. Barre in: Bulletin de la Société de l'industrie minérale. St. Étienne. Tome I., livr. 2, pag. 221, 1855.
215 „ Leithner's System für das Probierwesen und die Ausgleichung der Kupferproben bei allen Schmelzhütten der oberungarischen Waldbürgerschaften 1853. Österr. Zeitschr. 1856, Nr. 52.
221 „ 16 v. o. statt "Soda" lies "Glaubersalz".
420 u. 558. Max Schaffner's Zinkprobe gab mir, wie bereits 558 gegen Mohr's Bemerkungen darüber angeführt ist, stets die erwünschten Resultate, wenn vorschriftsmässig verfahren wurde. Nach Schaffner (Berg- und hüttenmännische Zeitung 1857, Nr. 5, pag. 42), hat Mohr wahrscheinlich einen dicken Brei von Schwefelzink erzeugt und dabei noch gehörig geschüttelt, in welchem Falle allerdings nichts zu sehen ist. Schaffner fügt deshalb folgende Vorsichtsmassregeln hinzu: Bei der Ausführung der Analyse nehme man darauf Rücksicht, dass die ammoniakalische Zinklösung nicht zu concentriert ausfalle, weil dann das gebildete Schwefeleisen aus der dicken Masse von Schwefelzink sich nicht zu Boden setzen kann. Wird dagegen die Zinklösung verdünnt und die Eisenchloridlösung concentriert angewandt, so ist die Abscheidung sehr vollständig und

deutlich. Ferner darf die Flüssigkeit im Kolben nicht geschüttelt werden, sondern durch geschicktes Drehen wird beim Eingiessen des Schwefelnatriums der Inhalt des Kolbens in rotierende, aber nicht in schüttelnde Bewegung gebracht.

Die Methode ist in Ausführung bei sämmtlichen Hüttenwerken der Vieille Montagne, auf vielen schlesischen Zinkhütten, in Stolberg bei Aachen &c.

Einleitung.

Begriff von Probierkunst.

Unter metallurgischer oder berg- und hüttenmännischer Probierkunst begreift man vorzugsweise die Kenntnis, so wie auch die Anwendung der Mittel und Wege, diejenigen Mineralien und Erzeugnisse, mit denen sich vorzüglich Bergbau und Hüttenbetrieb beschäftigen, in kürzester Zeit auf ihre Gehalte an solchen Körpern zu untersuchen, deren Vorhandensein ihre Gewinnung und Benutzung gewöhnlich veranlasst.

Der Inbegriff dieser Lehren wird auch wohl Dokimasie[1]) genannt, einer der originellsten, sinnreichsten Zweige der analytischen Chemie.

Unterschied zwischen Probierkunst und analytischer Chemie.

Der Probierkunst verdankt die analytische Chemie zum Theil ihre Entstehung;[2]) beide sind aber jetzt getrennt und jede bildet eine selbständige Kunst und Wissenschaft, die in ihren Zwecken ganz wesentlich verschieden sind. Während die analytische Chemie keinen Aufwand an Zeit und den kostspieligsten Mitteln scheuen darf, um möglichst genau nnd wahr den Bestand eines Körpers zu ihren wissenschaftlichen Forschungen zu ermitteln, hat die Probierkunst, welche ihre Untersuchungen zu technischen Zwecken unternimmt, wesentlich auf den Aufwand an Zeit und Mitteln Rücksicht zu nehmen; sie opfert dieser Rücksicht in sehr vielen Fällen den höheren Grad von Genauigkeit und Wahrheit auf, welcher durch die Analyse zu erzielen

---

[1]) Abgeleitet von δοκιμάζειν, sehen ob etwas ächt sei, erproben, prüfen.

[2]) Kopp, Geschichte der Chemie. II, 36.

steht. Die Analyse will ausserdem gewöhnlich die gesammten Bestandtheile eines Körpers quantitativ ermitteln, die dokimastische Probe hingegen nur die Menge eines oder einiger dieser Bestandtheile.

Fortwährendes Ziel bleibt es für die Probierkunst, die Menge dieser sie vorzugsweise interessierenden Bestandtheile mit derselben Schärfe und Wahrheit zu ermitteln, wie dieses von der analytischen Chemie oder überhaupt nur geleistet werden kann; doch darf sie, wenn sie ihrem Zwecke, das tägliche Bedürfnis des Bergbaues und Hüttenbetriebes zu befriedigen, entsprechen soll, nicht Wochen oder gar Monate erfordern, ehe sie die Resultate einer Untersuchung liefert.

Bergbau und Hüttenkunde haben stets von den Forschungen und Resultaten, welche die Chemie gab, Gebrauch gemacht und Nutzen gezogen; die Lehren, welche zur Anstellung der Proben oder Untersuchungen die Chemie in den ältesten Zeiten bot, wurden sämmtlich in der Probierkunst angewendet. Die Chemie ist weiter fortgeschritten, die Wege und Mittel für Untersuchungen haben sich erstaunlich vermehrt und verbessert. Der Name Probierkunst würde noch jetzt den gesammten Umfang dieser Mittel und Wege bezeichnen können, wenn man nicht demjenigen Theile derselben, welcher vorzüglich wissenschaftlichen Forschungen gewidmet ist, den Namen analytische Chemie beigelegt hätte.

Bergbau und Hüttenkunde bedürfen der Hülfe sowohl der analytischen Chemie als der Probierkunst. Eine völlig scharfe Grenze zwischen diesen beiden Wissenschaften lässt sich nicht ziehen; es ist zwar wahr, dass die Probierkunst weit mehr den sogenannten trocknen Weg, d. h. die Behandlung im Feuer, die analytische Chemie mehr den nassen Weg, d. h. die Lösung in Säuren &c., benutzt; doch lässt sich dieses nicht füglich als Unterscheidung aufstellen. Die Probierkunst und die analytische Chemie bilden beide einen Theil der allgemeinen angewandten Chemie.

Löthrohruntersuchungen.

Nach den Regeln, die für qualitative Löthrohruntersuchungen gelten, müssen von dem Probierer nicht selten entweder Vorarbeiten mit dem Probiergute oder Nacharbeiten und

Untersuchungen mit den ausgeschiedenen Körpern vorgenommen werden. Jeder Probierer muss sich daher hinlängliche Uebung in diesen Untersuchungen erwerben, zu denen die nachfolgenden Werke Anweisung geben:

Berzelius, die Anwendung des Löthrohrs in der Chemie und Mineralogie. 3. Auflage. Nürnberg 1837.

B. Kerl, Leitfaden beim Löthrohrprobierunterricht an der Bergschule zu Clausthal. Clausthal 1851.

J. Krüger, Leitfaden zu qualitativen Untersuchungen mittelst des Löthrohrs. Berlin 1852.

F. v. Kobell, Tafeln zur Bestimmung der Mineralien mittelst einfacher chemischer Versuche auf trockenem und nassem Wege. München 5. Auflage 1853.

Lenz, Löthrohrschule. Gotha 1848.

C. F. Plattner, die Probierkunst mit dem Löthrohre. 3. Auflage Leipzig 1853.

Th. Scheerer, Löthrohrbuch. Braunschweig 1851.

Löthrohruntersuchungen sind zwar keineswegs bei jeder Probe erforderlich, aber es können Zweifel über die allgemeine Beschaffenheit eines Probiergutes oder eines ausgeschiedenen Körpers entstehen, welche leicht durch das Löthrohr gehoben werden. Es ist in dem Nachfolgenden stets angenommen, dass in diesen Fällen das Löthrohr benutzt wird, und weder auf dessen Anwendung hingewiesen, noch eine Anleitung dazu gegeben.

Zweck des Probierens.

Der technische Zweck, für welchen die Anfertigung einer Probe verlangt wird, kann sehr verschieden sein; gewöhnlich probiert man, entweder um durch das Resultat der Probe den Werth eines Erzes[1]), Materials &c., die Reinheit eines Metalles oder einer anderen Substanz kennen zu lernen, oder um eine tägliche Controle für den Hüttenbetrieb zu haben.

Den Ort, wo probiert wird, nennt man das **Probierhaus** oder **Laboratorium**, im Oesterreichischen auch wohl den **Probiergaden**.

---

[1]) **v. Banto**, Formeln zur Ermittelung des Er- und Verkaufswerthes von Erzen. Oesterr. Zeitschr. 1855. Nr. 38, 39, 42.

Ob das beim Probieren angewandte Verfahren mit der Behandlung und Gewinnung im Grossen gleich ist, Ähnlichkeit hat oder nicht, ist im Allgemeinen für den Probierer gleichgültig.

Dagegen kann der Hüttenmann sehr viele seiner Operationen mit den ihm im Laboratorio zu Gebote stehenden Mitteln im Kleinen nachmachen und hierdurch für die Wahl seiner Beschickungen und Auschläge, für den möglichen Ergang und Erfolg seiner Arbeiten &c. sehr oft äusserst erwünschte Aufschlüsse erhalten. Auch zur Anstellung hüttenmännischer Vorversuche für neue Betriebswege eignen sich oft dergleichen Arbeiten. Sie sind für jeden Hüttenbetrieb sehr zu empfehlen; doch darf man bei den Schlüssen von den Resultaten derartiger Versuche im Kleinen auf die des grossen Betriebes nur mit äusserster Umsicht verfahren, da die stets vorhandenen verschiedenen Nebenverhältnisse die Resultate wesentlich verändern können. Der Hüttenmann muss bei Anstellung dieser Versuche geleitet werden durch die Kenntnis der allgemeinen Chemie, durch die Natur und Beschaffenheit der in der bestimmten Localität vorliegenden Erze und Mineralien, sowie durch seine genaue Bekanntschaft mit den gesammten Mitteln und Wegen, welche die Probierkunst und Hüttenkunde bieten. Eine Anleitung zur Anstellung dieser Versuche ist daher im Allgemeinen nicht Gegenstand der Probierkunst, sondern letztere nur eine Hülfswissenschaft für diese Versuche.

Dokimastische Literatur. Die eigentliche Literatur der Probierkunst beginnt mit Agricolas Schriften. Agricola ist keinesweges der Erfinder der dokimastischen Wege, deren Ursprung zum Theil eben so wenig nachgewiesen werden kann, wie die älteste Entstehung und Ausbildung der hüttenmännischen Operationen; aber er ist der erste Sammler und Erzähler derjenigen, welche damals bekannt waren. Er hat jedoch manchen Weg verbessert oder neue hinzugefügt. Er schrieb

G. Agricola de re metallica Libr. XII. Basil. 1546. Eine deutsche Uebersetzung erschien von E. Lehmann. Freiberg 1812.

Von den später erschienenen Schriften über Probierkunst verdienen vorzugsweise genannt zu werden:

Modestin Fachsens Probierbüchlein. 1567.

Lazarus Erker, Beschreibung aller führnehmsten mineralischen Erzt- und Bergwerksarten, wie dieselben auf alle Metalle probiert werden sollen. Frankfurt a. M. 1629.

Diese beiden Werke enthalten schon viel noch heute Brauchbares.

David Beuther schrieb: Zwei rare chymische Traktaten, darinnen alle Geheimnisse der Probierkunst, derer Erze und Schmelzung derselben, Leipzig 1717, und zeigt sich darin als wissenschaftlich gebildeter Probierer.

Barba, Docimasie oder Probier- und Schmelzkunst. Aus dem Französ. von Mathiä Godas. Wien 1749.

Johann Andreas Cramer, Anfangsgründe der Metallurgie. 3 Thle. Blankenb. und Quedlinb. 1774. Ein für seine Zeit ganz ausgezeichnetes Werk.

Schlüter hat ebenfalls in seinem vollständigen Probierbuche, 1738, welches als Anhang zu seinem „Gründlichen Unterricht von Hüttenwerken" erschien, sehr viel Gutes geliefert.

K. E. Gellert, Anfangsgründe der Probierkunst, als zweiter Theil seiner metallurgischen Chemie, worinnen verschiedene neue Arten zu probieren gezeigt werden. Leipzig 1755.

Gmelin, chemische Grundsätze der Probier- und Schmelzkunst, als Anhang zu dessen Grundsätzen der technischen Chemie. Halle 1786. Das Buch zeichnet sich durch gute Anordnung und durch die in ihm entwickelte grosse Belesenheit des Verfassers aus.

Sage, Kunst Gold und Silber zu probieren. Reval 1782. (Nach Sage, l'art d'essayer l'or et l'argent. Paris 1780).

Vauquelin, Handbuch der Probierkunst. Aus dem Französ. übersetzt von Wolf und mit Anmerkungen von M. H. Klaproth. Königsb. 1800. Es enthält gar nichts über Erzproben, sondern nur die Gold-, Platina-, Silber- und Kupferproben, in so weit solche namentlich für Münzen in Betracht kommen; aber es ist sehr ausgezeichnet und noch heute sehr brauchbar.

Lampadius hat, zerstreut in seinen hüttenmännischen Schriften und Abhandlungen, einzelne Beiträge zur Probierkunst geliefert.

Chemisches Handbuch für Probierer, Gold- und Silberarbeiter von Strathingh; aus dem Holländischen übersetzt von J. H. Schultes. Augsburg und Leipzig. (Ohne Jahrszahl in der von Jenisch u. Stage-schen Buchhandlung.)

Ch. F. Hollunder, Versuch einer Anleitung zur mineralurgischen Probierkunst auf trockenem Wege. Nürnberg 1826—27. Der erste Theil enthält eine ausführliche Zusammenstellung der Literatur der Probierkunst; der zweite Theil verdient noch jetzt studiert zu werden, wo-

gegen der dritte Theil, ohne etwas Wesentliches zu leisten, nur einen ungestümen Drang nach Fortschritt und Verbesserung zeigt.

Fr. Joice, practische Anleitung zur chemischen Analytik und Probierkunst, oder Grundzüge der mineralogischen Chemie. Aus dem Engl mit Anmerkungen von J. Waldauf v. Waldenstein. Wien 1827

Karsten hat in der vierten Abtheilung (Bd. II. §. 381 &c.) seines Systems der Metallurgie, Berlin 1831, eine vorzügliche Beschreibung der beim Probieren zu befolgenden Wege gegeben und solche mit kritischen und erläuternden Bemerkungen vorgetragen.

Gay-Lussac, vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probieren. Aus dem Französ. übersetzt vom Prof. Dr. Just. Liebig. Braunschweig 1833. Das Werk enthält den wichtigsten Fortschritt, den die Probierkunst in neuester Zeit gemacht hat

Plattners schon oben angeführte Probierkunst mit dem Löthrohr enthält auch die Beschreibung der Mittel und Wege, Mineralien, Erze, Hüttenproducte &c. quantitativ auf Silber, Gold, Kupfer, Blei und Zinn zu untersuchen. — Diese Löthrohr-Probierkunst muss als ein besonderer, oft sehr nützlicher Zweig der Probierkunst angesehen werden; sie wurde erst durch Harkort und Plattner ins Leben gerufen.

Berthier hat in seinem Traité des essais par la voie sèche, Paris 1834 (mit eigenen Erfahrungen und Zusätzen vermehrt und übersetzt von C. Kersten unter dem Titel

Handbuch der metallurgisch-analytischen Chemie 2 Bde. Lpz. 1835), ein Werk geliefert, welches eifrig studiert zu werden verdient wegen seines Reichthums an neuen Beiträgen und Fortschritten für die Probierkunst. Kersten hat den Werth des Buches durch seine Bearbeitung merklich erhöht. Besonderes Lob verdienen noch die literarischen Nachweisungen, welche derselbe über die einzelne Metalle betreffenden Abhandlungen gegeben hat.

Eine minder vorzügliche Übersetzung des Werks von Berthier erschien unter dem Titel

Handbuch der Probierkunst auf trockenem Wege von P. Berthier. Deutsch bearbeitet von C. Hartmann. Nürnberg 1834.

Die Probierkunst, ein unentbehrliches Handbuch für Münzwardeine, Gold- und Silberarbeiter, Gürtler, Gelbgiesser &c. Nach „Chaudet l'art de l'essayeur", deutsch bearbeitet von Carl Hartmann. Weimar 1838. Ist zu empfehlen; es haben sich jedoch einzelne sinnentstellende Irrungen eingeschlichen.

A. Wehrle, Lehrbuch der Probier- und Hüttenkunde. Wien 1841. Es enthält gute Beschreibungen des gewöhnlichen Probierverfahrens und verdient gekannt und benutzt zu werden.

B. Kerl, Handbuch der metallurgischen Hüttenkunde. (3 Bände in 4 Theilen. Freiberg 1855.) Im 2. und 3. Bande sind bei Abhandlung der einzelnen Metalle die gebräuchlichsten Proben auf trockenem Wege, mittelst titrierter Flüssigkeiten und mittelst des Löthrohrs beschrieben worden.

Fr. Overmann, a treatise on metallurgy. New-York 1852. p. 150—252.

John Arthur Phillips, a manual of metallurgy. London 1852. Bei Abhandlung der einzelnen Metalle sind die Probiermethoden dafür angegeben.

Für die Theile seiner Wissenschaft, welche sich der analytischen Chemie anschliessen, findet der Probierer die vollständigste Belehrung in

H. Rose, ausführliches Handbuch der analytischen Chemie. 2 Bände. Braunschweig 1851.

Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. Braunschweig 1852.

Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. Braunschweig 1845.

Rammelsberg, Anfangsgründe der quant.-mineralog. und metallurg.-analyt. Chemie. Berlin 1845.

Wöhler, prakt. Übungen in der chemischen Analyse. Göttingen 1853.

Richter, Leitfaden zum Unterricht in der quant.-analyt. Chemie. Freiberg 1853.

Will, Anleitung zur chemischen Analyse nebst Tabellen. 3. Aufl. 1854.

Schwarz, prakt. Anleitung zu Massanalysen. Braunschweig 1853.

Mohr, Lehrb. der chem.-analyt. Titriermethode. Braunschweig 1855.

Bolley, Handbuch d. techn.-chem. Untersuchungen. Frauenfeld 1853.

Chemische Operationen und Geräthschaften nebst Erklärung chemischer Kunstwörter in alphabetischer Ordnung von Berzelius. Im Deutschen herausgegeben von Wöhler. Dresd. u. Lpz. 1841. (Bildet auch den 10ten Band des Lehrbuchs der Chemie von Berzelius übersetzt von Wöhler. 3te Auflage)

Hülfswissenschaften.

Zum Studium der Probierkunst ist die Kenntnis der allgemeinen unorganischen Chemie unerlässlich; gut ist es, ein Studium der analytischen Chemie und der Hüttenkunde damit zu verbinden. Besonders ist jedoch dem angehenden Probierer die Erwerbung einer sehr genauen und speciellen Kenntnis der chemischen Eigenschaften derjenigen einfachen Körper, welche ihn vorzugsweise interessieren, wie deren Verbindungen, zu empfehlen.

Die theoretische Kenntnis der Lehren der Probierkunst genügt allein nicht und der Anfänger muss sich fleissig in den verschiedenen Arbeiten üben, sorgfältig die Wirkung der verschiedenen zu Gebote stehenden Öfen, Flüsse &c. erforschen; und vor allem ist ihm eine bis ins kleinste Detail beobachtete Genauigkeit, Ordnung und Reinlichkeit zu empfehlen, weil nur hierdurch Zeitverlust und Irrthümer vermieden werden.

Erste Abtheilung.

Propädeutik

der

berg- und hüttenmännischen Probierkunst.

Erster Abschnitt.

Waagen und Gewichte.

§. 1. Waagen.

Eigenschaften einer guten Waage.

Ohne genaue Waagen und Gewichte und ohne richtigen Gebrauch derselben ist kein Probieren möglich, da durch sie in letzter Instanz über den eigentlichen Gehalt des Probierguts entschieden werden soll.

Die Güte einer Waage hängt von ihrer Richtigkeit und ihrer Empfindlichkeit ab.

1) Die Richtigkeit einer Waage erfordert die Erfüllung nachstehender Bedingungen:

a. Die Drehungsaxe oder der mittlere Aufhängepunkt der Waage muss über ihrem Schwerpunkt liegen. Fallen beide Punkte zusammen, so würde die Waage nicht schwingen, und es wäre ein Wägen unmöglich. Liegt der letztere Punkt über dem ersteren, so schlägt der Waagebalken bei der geringsten Belastung zur Seite, ohne in seine ursprüngliche Stellung zurückzukehren.

b. Die Drehungsaxe des Waagebalkens muss mit den Aufhängepunkten der Waagschalen in einer Ebene liegen. — Denn gesetzt, es liegen diese Suspensionspunkte A und B Fig. 1 unter dem Aufhängepunkte O, und C bezeichne den Schwerpunkt des unbelasteten Waagebalkens, so wird bei einer Belastung der Schwerpunkt immer tiefer unter O gerückt und dadurch die Waage immer träger werden.

Liegen A und B Fig. 2 dagegen höher als C, so rückt bei einer Belastung der Schwerpunkt C zwar anfänglich näher an O und die Waage kann dadurch empfindlicher werden, aber bei grösserer Belastung wird der Schwerpunkt mit dem Aufhängepunkte zusammenfallen oder darüber hinausgehen und in beiden Fällen wird die Waage unbrauchbar. Liegen dagegen A und B Fig. 3 mit O in derselben geraden Linie, so wird bei einer Belastung zwar immer C näher an O gerückt, kann aber natürlich nie damit zusammenfallen.

Wäre keine Reibung vorhanden, so würde bei dieser Einrichtung die Waage immer empfindlicher werden, je mehr sie belastet würde, weil dadurch C immer näher an O tritt. Aber bei den besten Waagen lässt sich die Reibung nicht so weit beseitigen, dass nicht die Waagen bei grosser Belastung weniger empfindlich werden. Man kann jedoch hieraus sehen, wie vortheilhaft es ist, bei der Construction der Waagen die Reibung möglichst unbedeutend zu machen.

c. Die Arme der Waage müssen gleich lang sein, weil bei ungleichen Armen und gleicher Belastung dieselbe nach der Seite des längeren Armes ausschlagen würde.

d. Der Waagebalken muss hinreichend fest und steif sein, um, ohne sich zu biegen, das Maximum der Belastung tragen zu können. Bei einem Biegen desselben kommen die Aufhängepunkte der Schalen unter die Drehungsaxen zu liegen. Durchbrochene Waagebalken (Tafel I. Fig. 4.) in Gestalt eines gleichschenkligen, stumpfwinkligen Dreiecks, oder eines Rhombus geben mehr Sicherheit, als aus einem Stücke hergestellte Waagebalken.

2) Die Empfindlichkeit einer Waage ist durch folgende Umstände bedingt:

a. Der Schwerpunkt der Waage muss der Drehungsaxe des Waagebalkens möglichst nahe liegen, wie aus dem sub 1. b. Gesagten hervorgeht.

b. Die Reibung der Schneiden auf ihren Pfannen muss möglichst gering sein, und ist dieselbe hauptsächlich von der Form beider, so wie von dem Materiale, woraus sie verfertigt sind, abhängig. Am besten gehen Schneiden von

Stahl in Pfannen von Stein oder Stahl. Lassen die Endschneiden eine grössere Reibung zu, so wird die Waage leicht ungleicharmig und unempfindlich. Die Endschneiden dürfen dem darauf ruhenden Haken nicht zu viel Spielraum gewähren, weil sonst auch ungleicharmige Hebel entstehen.

c. Der Waagebalken muss möglichst leicht sein. Je grösser das Gewicht des Waagebalkens ist, um so weniger wird eine auf beide Schalen aufgelegte gleiche Belastung den Schwerpunkt dem Stützpunkt nähern, um so weniger die vermehrte Reibung compensiert werden und um so unempfindlicher die Waage sein.

In Bezug auf Empfindlichkeit muss man von jeder guten Probierwaage verlangen, dass sie noch $^1/_{25000}$ des Gewichtes sicher und leicht angiebt, welches ihre höchste Belastung für einen Waagearm bilden soll.

Das mechanische Gesetz einer gleicharmigen Waage spricht sich vollkommen in der Formel

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{rb}{ue}$$

aus, wenn φ = dem Ausschlagewinkel bei einem Übergewichte r, b = der Länge des Waagebalkens, u = dem Gewichte des Waagebalkens und e = der Enfernung des Schwerpunktes vom Aufhängepunkte ist.

Prüfung einer Waage.

Um sich von der Richtigkeit einer Waage zu überzeugen, genügt es nicht, dass beim Aufziehen derselben der Waagebalken nach einigen Schwankungen genau in horizontale Lage kommt und sich die Zunge genau lothrecht stellt. Es ist dieses nur ein Beweis, dass sich beide Arme des Waagebalkens das Gleichgewicht halten; dessen ungeachtet kann ein Arm etwas kürzer und dagegen schwerer in der Masse sein. Um von der gleichen Länge der Arme des Waagebalkens überzeugt zu werden, muss die Waage noch im Gleichgewichte bleiben, wenn man auf beide Schalen ein gleiches Gewicht legt, oder auch, wenn man Gewichte und gewogene Masse, welche sich das Gleichgewicht halten, auf den Waagschalen vertauscht.

Jede Probierwaage ist mit Schälchen mit oder ohne Stiel

zur Aufnahme des Abzuwiegenden versehen, die genau von gleicher Schwere sind, so dass sie beliebig, sowohl einzeln für sich als auch mit den Waagschalen zusammen gewechselt (umgeschalt) werden können, ohne dass dadurch das Gleichgewicht gestört wird.

Ist man auch durch diese Proben von der Richtigkeit der Construction der Waagen überzeugt: so darf man doch nicht versäumen, vor dem jedesmaligen Gebrauche derselben sich zu versichern, dass ihr Gleichgewicht nicht gestört ist; muss diese Prüfung auch mitunter wiederholen, wenn man längere Zeit fortarbeitet.

Nöthigen Falls hat man die Waage zu justieren und etwaigen Staub mit einem kleinen Haarpinsel oder durch Abwischen mit einem seidenen Tuche wegzunehmen.

Erforderliche Probierwaagen.

Im Allgemeinen bedarf der Probierer 3 Waagen, für ein verschiedenes Maximum des darauf zu Wiegenden eingerichtet.

a. Die Kornwaage, so construiert, dass sie bei Belastung von 1 Probiercentner (= 1 Quentchen Civilgewicht) auf jeder Waagschale noch $^1/_8$ Loth Probiergewicht, oder bei ungefähr 3,75 Gramm Belastung noch 0,1 Milligramm mit einem hinreichend deutlichen Ausschlage angiebt. (Kornwaagen, welche nur zu Goldproben dienen sollen, sind wohl noch für ein geringeres Maximum der Gesammtbeschwerung construiert.)

Sie steht, um sowohl jeden Staub als auch während des Gebrauchs jeden kleinsten Luftzug abzuhalten, unter einem Glasgehäuse, und ist es zweckmässig, die Waagschalen nicht an seidenen Schnüren, sondern an sehr feinen Platindrähten aufzuhängen, da dann jeder hygrometrische Einfluss auf die Schnüre beseitigt wird, auch ein Anhaften feiner Staubtheilchen weniger möglich ist.

Die Kornwaagen erhalten zweckmässig die Einrichtung der Plattnerschen Löthrohrprobierwaagen [1]), nur müssen

[1]) Plattner, die Probierkunst mit dem Löthrohre. 1853, pag. 33. — Herr Mechanikus Lingke in Freiberg fertigt eine solche Löthrohrwaage mit Gewichten zu dem Preise von 23 Thaler an. Eine Kornwaage mit Aufzug u. Gehäuse, 0,1 Milligr. angebend, kostet 38 Thlr., und eine Vor-, Schlieg- oder Einwiegwaage nebst Aufzug und Gestell 24 Thlr.

sie zur Tragung grösserer Gewichtsmengen fähig gemacht werden. Eine Löthrohrwaage (Taf. I. Fig. 5.), welche bei einer Belastung von 2 Decigramm noch 0,1 Milligramm mit einem deutlichen Ausschlage angiebt, hat nachstehende Einrichtung:

a bis b Scheere; c, d, e Leitscheiben, über welche eine zum Aufziehen der Waage dienende seidene Schnur geht, welche mit dem einen Ende mit dem Aufzuge f der Waage und mit dem anderen mit dem einen, auf dem Deckel befindlichen, um seine Axe beweglichen Stifte in Verbindung steht, an welchem ein Knopf g zum bequemen Anfassen angebracht ist; h ist ein an einem messingnen beweglichen Arme befestigter Malerpinsel, welcher zur Verhütung unnöthiger Schwingungen der Scheere dient. i Waagebalken, an dessen Enden in Haken Schnüre befestigt sind, welche die Waagschalen tragen. Die Waage, welche auseinander genommen werden kann, ist mittelst einer Schraube k an einem starken Messingstab l befestigt, welcher in das Bodenbrett eingeschraubt ist. Die Pfannen, Nägel und Haken sind von Stahl, und die übrigen Theile grösstentheils von Messing gefertigt und vergoldet.

Zweckmässig ruht eine Waage auf 3 Schrauben, um sie horizontal stellen zu können.

Die auf den Oberharzer Hütten gebräuchlichen Waagen, deren Zungen nach oben hin ausschlagen, haben folgende Dimensionen: Länge des Waagebalkens 8″ 10‴, Länge der Zunge 4″ 3‴, Länge der Waagschalenschnüre 6½″, Durchmesser der Waagschalen 1″ 3‴, Durchmesser der Schälchen ¾″.

Es ist sehr bequem und zeitersparend, wenn der Waagebalken eine Decimaleintheilung hat, so dass mit Centigrammhäkchen Milligramme und deren Bruchtheile gewogen werden können.

b. Eine Vorwaage oder Einwiegewaage, welche bei 8 Probiercentner Belastung auf jedem Arme noch 1 Loth oder bei etwa 30 Gramm Belastung wenigstens noch 3 Milligramm deutlich anzugeben hat. Sie genügt zu den Blei-, Zinn-, Kupfer-, Roheisenproben &c., und ist zweckmässig mit einer Pinselvorrichtung zu versehen.

In der Bergwerksschule zu Fahlen sind für Roheisenproben Waagen (Taf. I. Fig. 6.) aus Messing mit stählernen Zapfen und

Lagern und von solcher Empfindlichkeit im Gebrauche, dass 1 Milligramm deutlichen Ausschlag bewirkt. Der Waagebalken ist etwa 5″ Hannov. lang und in 10 Theile getheilt, so dass man mittelst Anhängens von Centigrammhäkchen Millimeter wägen kann. Die silbernen Waagschalen von $1\frac{1}{2}$″ Durchm. hängen an 3″ langen Schnüren.

Die auf den Oberharzer Hütten gebräuchlichen Vorwaagen haben 9″ lange Waagebalken, Waagschalen von $2\frac{1}{2}$″ Durchmesser mit Schälchen von $1\frac{3}{4}$″ Durchmesser, die mit einem Stiele versehen sind; Zungenlänge $4\frac{3}{4}$″, Länge der Waagschalenschnüre 7″ 1‴.

c. Eine gewöhnliche Handwaage, für die Belastung von ein oder mehreren Pfunden eingerichtet und mit verhältnissmässiger Empfindlichkeit, dient zu den Nässproben, zum Abwiegen des Salpeters und Weinsteins zum schwarzen Fluss, bei Schwefelantimonproben &c., und muss sich ihre Construction nach den am gewöhnlichsten vorkommenden speciellen Fällen richten. Letztere können auch noch sehr häufig eine 4te Waage verlangen, welcher man zweckmästig die auf Taf. I. Fig. 7. dargestellte Gestalt giebt. Sie muss bei grösserer Belastung noch kleine Gewichtstheile hinreichend genau angeben und wird z. B. angewandt bei Salpeterproben, Pottaschenproben &c.

Das Zimmer, in welchem die Waagen stehen, muss vor Luftzug geschützt sein, auch ist es für die Augen wenigstens unbequem, wenn Sonnenlicht die Waage trifft, ausserdem könnten dadurch bei ungleicher Erwärmung einzelner Theile der Kornwaage kleine Unrichtigkeiten entstehen.

Regeln beim Wägen.

Kein Körper darf während er noch heiss oder warm ist gewogen werden, weil durch den an jedem heissen Körper aufsteigenden Luftsstrom das Gewicht leichter erscheint, als es wirklich ist. Eben so wenig darf man einen Körper aus einem kalten Raum sogleich in einen wärmeren auf die Waage bringen, weil sich dann Feuchtigkeit aus der Atmosphäre auf ihm niederschlägt, und ihn so schwerer erscheinen lässt, als er wirklich ist. Um beim Wägen schnell und sicher zum Ziele zu gelangen, muss man die Gewichte nach einer gewissen Reihenfolge auflegen, so dass man das zu ermittelnde Gewicht in immer engere

Grenze bringt, bis man es zuletzt genau hat. Es darf an der Waage, wenn sie nicht arretiert ist, keine Veränderung (Auflegen oder Abnehmen von Gewichten, Darauflegen von Probiergut &c.) vorgenommen werden, weil sie sonst bald verdorben wird.

Kann das Abwägen von Probiergut nicht direct in den Schälchen, welche auf den Waagschalen stehen, geschehen, so kann man den Gegenstand in einer mit einem Stöpsel verschlossenen Glasröhre auf der Waage ins Gleichgewicht bringen, dann eine beliebige zum Probieren bestimmte Menge ins Probiergefäss &c. schütten und den Gewichtsverlust der Röhre bestimmen. Auch können zum Abwiegen Schiffchen von sehr dünnem Messingblech (Taf. I. Fig. 8.) oder Porzellan (Taf. I. Fig 9.) dienen.

Dem angehenden Probierer ist die sorgsamste Behandlung der Waagen um so dringender zu empfehlen, da durch nachlässige Behandlung auch die beste Waage leicht verdorben wird. Jede gewaltsame Erschütterung derselben ist schädlich, namentlich aber sind sie vor Staub, Feuchtigkeit und noch mehr vor allen sauren Dämpfen zu schützen, da sie dadurch sicher rosten, ihr gutes Ansehen verlieren, besonders aber leicht unrichtig und fauler werden können.

§. 2. Gewichte.

Die Gewichte pflegen dieselbe Eintheilung zu haben, welche das Landesgewicht besitzt, sind aber stets in sehr verjüngtem Massstab angefertigt.

Material zu den Gewichten.

Die Substanz, aus welcher die Gewichtstücke hergestellt werden, ist mitunter ein reiner harter Quarz (Achat, Carneol &c.), am gewöhnlichsten aber bisher Silber gewesen. Messing eignet sich nicht sehr für die Anfertigung genauer Gewichte, da es zu leicht oxydiert; durch galvanische Vergoldung desselben vor dem letzten Justieren wird dieser Übelstand beseitigt. Silber oxydiert zwar nicht, läuft aber unter Bildung von Schwefelsilber leicht schwärzlich an. Der Überzug ist indessen so unendlich dünn, dass sich dessen Gewicht selbst auf der feinsten Waage nicht bestimmen lässt. Am vorzüglichsten sind die in neuerer Zeit

von Platin angefertigen Gewichte; nur müssen dann die leichteren Gewichtstücke aus kleinen viereckigen, deutlich bezeichneten und an einer Ecke aufgebogenen Blechstücken bestehen. Die letzten leichtesten Gewichtstücke sind aus Federmark geschnitten. Aluminium ist wegen seines geringen specifischen Gewichtes sehr geeignet.

Prüfung der Gewichte.

Um sich von der Richtigkeit der Gewichtstücke zu überzeugen, muss auf einer völlig richtigen und empfindlichen Waage nicht nur die Haupteinheit mit den auf die andere Waagschale gelegten sämmtlichen entsprechenden Unterabtheilungen im Gleichgewichte sein, sondern auch jedes einzelne Stück der Unterabtheilung den sämmtlichen weiter abgetheilten entsprechenden Gewichtstücken genau die Waage halten. Bei kleineren Gewichten dürfen sich auf einer 0,1 Milligramm ausschlagenden Waage gar keine Differenzen zeigen. Bei Vergleichung grösserer Gewichte mit allen kleineren können Differenzen von 0,1—0,2 Milligramm übersehen werden.

Übliche Probiergewichte.

Centnergewicht.

In Hannover wird, wie in einem grossen Theile Deutschlands, der Centner Civilgewicht in 100 Pfunde, 1 Pfund in 2 Mark oder 32 Lothe, 1 Loth in 4 Quentchen und ein Quentchen in 4/4 abgetheilt. Für die Erzproben erhält nun das dabei zur Anwendung kommende Probiergewicht dieselbe Eintheilung; und man pflegt den Probiercentner ein Quentchen Civilgewicht = 3,654 Gramm schwer zu nehmen. Die kleinste Gewichtsgrösse, welche auf der Waage bestimmt wird, pflegt dann 1/4 oder 1/8 Loth, oder resp. 0,2857 und 0,1429 Milligramm zu sein.

Im Königreich Sachsen ist seit 1. Januar 1843 für die Erzproben das dortige neue Landesgewicht eingeführt, bei dem der Centner (= 50 Kilogramm schwer) in 100 Pfunde, 1 Pfund in 100 Pfundtheile, demnach 1 Centner in 10000 Pfundtheile eingetheilt ist. Die Schwere des Probiercentners ist auf 3,750 Gramm = 0,750 Pfundtheile festgesetzt [1]). Die kleinste Gewichtsgrösse, welche bei den Silbererzproben angegeben wird, ist auf 1/8 Pfundtheil festgesetzt und diese ist daher = 0,1875 Milligramm

---

[1]) Das Probiergerwicht, FreibergerSystem (100 Pfund=3,75 Gramm), aus Silber nebst Etui fertigt Hr. Bergmechanikus Lingke zu 9 Thlr. 15 Ngr. und dasselbe aus Messing, bis 10 Pfundtheile gehend, zu 4 Thlr. 15 Ngr. an.

oder = 0,0000375 Pfundtheile des Landesgewichts schwer. Der Probiercentner zur Anstellung der Nässproben ist zu 75 Gramm = 15 Pfundtheilen schwer bestimmmt, und erfolgt das Auswiegen der Nässproben bis auf $^1/_8$ Pfund, welches demnach = 0,0750 Pfundtheile des Landesgewichts schwer ist.

Zu Přibram in Böhmen dient als Gewichtseinheit der 10 Gramm schwere Probiercentner = 100 Pfund à 32 Loth à 4 Quentchen à 4 Denär. Man wiegt gewöhnlich nur $^1/_2$ Probiercentner Probiergut ab und gibt als kleinste Gewichtsmengen bei den Bleiproben $^1/_2$ Pfund und bei den Silberproben einzelne Denäre an.

Auf manchen Hüttenwerken ist noch ein Probiercentner üblich, welcher in 110 Pfund à 32 Loth à 4 Quentchen eingetheilt wird.

Markgewicht.

Für das Probieren der Münzen, des güldischen Silbers, Blicksilbers, Brandsilbers &c. ist in Deutschland das Markgewicht eingeführt. Das absolute Gewicht der für Münzen und den Gold- und Silberhandel gebräuchlichen Mark ist nicht gleich; im Österreichischen wiegt die Mark = $^1/_2$ Pfund des dortigen Handelsgewichts; im übrigen Deutschland, wie in Hannover, = $^1/_2$ Pfund Cöllnisch. Durchgängig aber wird die Mark auf gleiche Weise abgetheilt, und diese Abtheilungen erhält auch das Probiergewicht.

Das Markgewicht besteht

für Gold aus			für Silber aus			
Mark	Karat	Grän	Mark	Loth	Denär oder Grän	
1	24	288	1	16	256	288
	1	12		1	16	18

Die Denäre sind fast nur im Österreichischen gebräuchlich.

Die Gräne werden ausserdem noch in $^4/_4$ oder $^8/_8$ sowohl bei Gold als Silber eingetheilt.

In neuerer Zeit ist in einigen deutschen Staaten die Mark neben obiger alten Eintheilung auch in decimaler Abthei-

lung in 10, 100 und 1000 Theile eingetheilt. In **Freiberg** z. B. nimmt man die Mark = 1 Gramm = 1000 Milligramm und wiegt bis auf 1 Milligramm aus.

Richtpfennig-gewicht.

Wenn es darauf ankömmt, den Gehalt bei Gold oder Silber sehr scharf anzugeben, so bedient man sich wohl des **Richtpfenniggewichts**.

Die Mark ist bei diesem Gewicht wie folgt eingetheilt:

Mark	Unzen	Loth	Karat	Quintel oder Quentchen.	Pfennige	Grän	Eschen	Reichs- oder Richtpfennige
1	8	16	24	64	256	288	4352	65536
	1	2	3	8	32	36	544	8192
		1	1,5	4	16	18	272	4096
			1	$2\frac{2}{3}$	$10\frac{2}{3}$	12	$181\frac{1}{3}$	$2730\frac{2}{3}$
				1	4	$4\frac{1}{2}$	68	1024
					1	$1\frac{1}{8}$	17	256
						1	$15\frac{1}{9}$	$227\frac{5}{9}$
							1	$15\frac{1}{17}$

Das absolute Gewicht der Mark des Probiergewichts wird nicht überall gleich genommen. Am gebräuchlichsten möchte noch sein, dass man $\frac{1}{16}$ Loth Civilgewicht bei den Silberproben und $\frac{1}{32}$ Loth Civilgewicht bei den Goldproben als das Gewicht der Probiermark nimmt.

Da 9 . 32 = 288 und 18 . 32 = 2 . 288, so könnte ein Probierer, dem ein besonderes Markgewicht fehlt, und welcher ein nach Pfunden und Lothen getheiltes Centnergewicht besitzt, als Probiermark 9 Pfund oder 18 Pfund verwenden, und würde dann 1 oder 2 Loth für 1 Grän zu rechnen haben.

Grammgewicht.

Sehr bequem in der Anwendung ist das in seiner Eintheilung einfache französische Grammgewicht. Bei ihm ist 1 Gramm die Einheit, gleich dem Gewicht von 1 Cubiccentimeter (Taf. I. Fig. 10.) Wasser bei +4° C im luftleeren Raume. Die weiteren Unterabtheilungen nach oben und unten sind folgende:

1 Gr = 1 Gramm	1 Gr = 1 Gramm
10 Gr = 1 Dekagramm	0,1 Gr = 1 Decigramm
100 Gr = 1 Hectogramm	0,01 Gr = 1 Centigramm

1,000 Gr = 1 Kilogramm	0,001 Gr = 1 Milligramm
10,000 Gr = 1 Myriagramm	
100,000 Gr = 1 Quintal	
1,000,000 Gr = 1 Millier	

Das französische Grammgewicht gestattet eine wichtige Beziehung zwischen absolutem und specifischem Gewichte. Da nämlich das specifische Gewicht des Wassers = 1 angenommen wird und 1 Cubiccentimeter Wasser 1 Gramm wiegt, so drückt das specifische Gewicht fester und flüssiger Körper das absolute Gewicht von 1 Cubiccentimeter in Grammen oder von 1 Cubicdecimeter in Kilogrammen aus. Kennt man das Gewicht Wasser in Grammen oder Kilogrammen, welches ein Gefäss fasst, so drückt dieses Gewicht seinen Rauminhalt in Cubiccentimetern oder in Cubicdecimetern aus. Ein Meter, die Einheit des französischen Längenmasses, = $\frac{1}{10,000,000}$ des Erdquadranten, wird nach Analogie des Grammes eingetheilt in

1 M = 1 Meter	1 M = 1 Meter
10 M = 1 Dekameter	0,1 M = 1 Decimeter (Taf. I. Fig. 11.)
100 M = 1 Hectometer	0,01 M = 1 Centimeter
1000 M = 1 Kilometer	0,001 M = 1 Millimeter

Für Flüssigkeiten bildet die Einheit das Liter = 1 Cubicdecimeter oder 1 Kilogramm Wasser von + 4° C mit folgenden Abtheilungen:

1 L = 1 Liter	1 L = 1 Liter
10 L = 1 Dekaliter	0,1 L = 1 Deciliter
100 L = 1 Hektoliter	0,01 L = 1 Centiliter
1000 L = 1 Kiloliter	0,001 L = 1 Milliliter = 1 Cubiccentim. (Taf. I. Fig. 10) oder 1 Gramm Wasser.

In England bedient man sich als Probiergewicht für Erze &c. der kleineren Abtheilungen (etwa 1000 Grains) des Handelsgewichtes Avoir-dupoids Pound = 16 Ounces à 16 Drames = 7000 Troy-Grains = 0,9698 Preuss. Pfd. = 0,453598 Kilogramm; 1 Ounce = 1,9396 Preuss. Loth = 28,349 Gramm; 1 Grain = 0,0648 Gramm.

Für Gold- und Silberproben ist das Münzgewicht gebräuchlich, das Imperial Standard Troy-Pound à 12 Ounces (oz.) à 20 Pennywights (dwts) à 24 Troy-Grains = 5760 Troy-Grains = 0,7980 Preuss. Pfd. = 0,373246 Kilogramm; 1 Ounce = 2,128 Preuss. Loth = 31,109 Gramm; 1 Pennywight = 0,1064 Preuss. Loth = 1,555 Gramm; 1 Grain = 0,0648 Gramm.

Als Apothekergewicht wird dieses Pfund in 12 Ounces à 8 Drames à 5 Scrupel à 20 Grain eingetheilt.

Apotheker-gewicht.

Erwähnt werden mag hier noch die Eintheilung des Apotheker- oder Medicinalgewichts, da man mitunter Gewichtsmengen nach ihm angegeben findet. Bei ihm ist:

Pfund	Unzen	Drachmen	Scrupel	Gran.	Gramm
1	12	96	288	5760	350,7830
	1	8	24	480	29,2319
		1	3	60	3,6540
			1	20	1,2180
				1	0,0609

Vergleichung verschiedener Gewichte.

Zur Vergleichung der verschiedenen Medicinal- und Münzgewichte unter einander diene, dass

		Franz. Gramme.
1 Pfund Nürnberger Medicinalgewicht schwer ist	=	382,74
1 Pfund neues Preuss. oder Hannov. Medicinalgewicht = 3/4 Pfd. Cölln.	=	350,78325
1/2 Pfund Preuss. oder Hannov. Gewicht = 1 Mark Gold- und Silbergew. (sogen. Cölln. Mark) .	=	233,8555
1 Pfund Österreichisches Medicinalgewicht . .	=	420,966
1 Pfund Österr. Handels-, Gold- u. Silbergewicht .	=	561,288
1/2 Pfund Österr. Gewicht = 1 Mark Österreichisch	=	280,644

1 Centner Zollgewicht = 50 Kilogramm.

Die Gewichte und Gemässe verschiedener Länder genau zu kennen, ist für den Probierer unumgänglich nöthig, sobald er Vergleichungen und Reductionen vornehmen will. Es mögen deshalb einige derartige Angaben hier Platz finden:

1 Kilogramm = 2,138072 Preuss., Hannov., Kurhess.,

Braunschw. Pfund à 32 Loth à 4 Quentchen à 4/4 = 2,000000 Sächs., Bad., Hessendarmst., Schweiz. Pfund. (Zollgewicht) = = 1,785714 Bair. Pfd. = 2,137995 Würtemb. Pfd. = 1,785675 Österr. Pfd. = 2,002768 Dän. und Norw. Pfd. = 2,351063 Schwed. Schaalpfd. = 2,441883 Russ. Pfd. = 2,204597 Engl. Pfd.

1 Liter = dem Volum von 1 Kilogramm Wasser bei 14° R = 1000 Cubiccentimeter = 0,2568082 Hannov. Stübchen à 270 Cbz. = 0,2200967 Engl. Gallon à 277,27384 Cbz. = 0,8733386 Preuss. Quart à 64 Cbz. = 1,067765 Sächs. Kannen à 47,213 Pariser Cbz. = 1,067414 Braunschw. Quart à $52^4/_{11}$ Preuss. Cbz. = 0,7066484 Österr. Mass à 0,0448 Cbf. = 0,3820894 Schwed. Kannen à 0,1 Cbf. = 0,8136940 Russ. Stoof à 75 Cbz.

1 Cubicmeter = 40,12627 Hannov. = 29,17385 Pariser = 31,65785 Österr. = 32,34587 Preuss. und Dän. = 44,03176 Sächs. = 35,31658 Russ. und Engl. = 40,22350 Bair. = 43,03380 Braunschw. = 41,99374 Kurhess. Cubicfuss.

1 Meter = 3,423547 Hann. Fuss à 12 Zoll à 12 Linien = 3,078444 Pariser = 3,280899 Engl. und Russ. = 3,186199 Preuss., Rheinländ. und Dän. = 3,163446 Österr. = 3,531197 Sächs. = 3,504316 Braunschw. = 3,475854 Kurhess. = 3,490519 Würtemb. = 3,33333 Bad., Nass. und Schweiz. Fuss.

Nähere Auskunft über Massen und Gewichte geben:

Salomons metrologische Tafeln. Wien 1823.

Jäckel, neueste Europäische Münz-, Mass- und Gewichtskunde. 2 Bde. Wien 1828.

Aldefeld, die Masse und Gewichte der deutschen Zoll-Vereins-Staaten und vieler anderer Länder &c. Stuttgart und Tübingen 1838.

J. C. Nelkenbrechers allgemeines Taschenbuch der Mass-, Gewichts- und Münzkunde, der Wechsel-, Geld- und Fondscourse &c. Herausgegeben von F. Wolf und mit neuen Münz-Tabellen versehen vom Haupt-Münz-Wardein H. C. Kandelhardt. 16te Auflage. Berlin 1842.

Vergleichungs-Tafeln der Gewichte der vorzüglichsten Länder und Handelsplätze. Grimma 1851.

Tabellen zur Vergleichung der verschiedenen europäischen Münzen, Längen-, Feldmassen &c. Freiberg 1852

Massen, Gewichte und Münzen der grössten deutschen und ausserdeutschen Länder, verglichen mit den Preuss. Wriezen 1852.

Rust, Zusammenstellung der verschiedenen Münzen, Gewichte, Gemässe für trockene und flüssige Sachen &c Neuhaldensleben 1853.

Kussner, Tabellen der Münzen, Masse und Gewichte in den verschiedenen Ländern von Europa und in den vorzüglichsten von Amerika, Asien und Afrika. Würzburg 1854.

Ch. und Fr. Noback, Münz-, Mass- und Gewichtsbuch. Meiningen und Leipzig 1854.

Uebersicht der in nachbenannten Ländern und Orten im Gebrauche stehenden Masse und Gewichte und ihres Verhältnisses zu dem neuen Österr. Mass und Gewicht. Wien 1854.

Mendelsohn, Handbuch der Münz-, Mass- und Gewichtskunde. Potsdam 1855.

Münz-, Mass- und Gewichtstabellen nach einem neuen System, von H. St Quedlinburg 1855.

Zweiter Abschnitt.

Erhitzungs- und Erwärmungs-Apparate.

§. 3. Muffelöfen.

Construction.

Sie stimmen alle darin überein, dass ein feuerfester, gewölbter Raum mit ebenem Boden, die Muffel, in einem prismatischen, cylindrischen oder elliptischen Ofen ringsum erhitzt wird, ohne dass also der in dem Gewölbe zu erhitzende Körper mit dem Brennmateriale in unmittelbare Berührung kömmt. Das Gewölbe öffnet sich in der Vorderwand des Ofens, durch welche das in einem passenden Gefässe enthaltene Probiergut ein- und ausgetragen wird. Die Muffelöfen scheinen schon im 13. Jahrhundert bekannt gewesen zu sein und haben seitdem mannigfache Verbesserungen und Abänderungen erfahren. Ihre Grösse und Construction richtet sich theils nach der Temperatur, welche in ihnen hervorgebracht werden soll (etwa 1200^0 C.), und die nie höher geht, als dass Kupfer und Gold vollständig in dünnen Fluss gerathen; theils nach der Menge der Proben, welche gewöhnlich gleichzeitig angestellt werden sollen; theils nach dem zu verwendenden Brennmateriale; theils aber auch nach der in einer Gegend hergebrachten Gewohnheit.

Stets müssen die Muffelöfen unter einem feuersichern Rauch-

fange und Schornsteine oder Esse aufgestellt werden, weniger zur Vermehrung des Zuges, als zur sichern Ableitung der Flamme und heissen Gase.

Feste und tragbare Muffelöfen.

Unabhängig von der Brauchbarkeit des Muffelofens an sich ist es, ob derselbe tragbar oder feststehend eingerichtet ist. Ein tragbarer oder transportabler Muffelofen war in älteren Zeiten stets aus Eisenblech gefertigt, welches nach innen mit angenieteten Federn versehen und mit einer Lage feuerfesten Thons (Lehms) oder ohne Federn mit feuerfesten Backsteinen ausgekleidet wird. Sie sind noch jetzt im Gebrauche; bisweilen ist das Eisenblech durch Gusseisenplatten ersetzt. In neuerer Zeit sind die tragbaren Muffelöfen wohl aus Thonplatten, welche durch eiserne Bänder zusammengehalten werden, construiert. Diese haben vor denen aus Eisenblech, obgleich sie weniger haltbar sind, den Vortheil der geringeren Kostbarkeit und den, dass die ausstrahlende Wärme den Probierer in geringerem Grade belästigt. Die Dauer dieser Öfen wird sehr erhöht, wenn man die Thonplatten sorgfältig wartet und kleine etwa entstehende Sprünge und Risse mit feuerfestem Thone sogleich ausbessert. Die eisernen Bänder überdauern mehrere Thonplatten.

Die billigsten von allen Muffelöfen sind die feststehenden, wenn sie aus feuerfesten Backsteinen aufgemauert werden. Localumstände allein können die Zweckmässigkeit ihrer Wahl bedingen.

Muffelöfen mit u. ohne Rost.

Man kann die für Holzkohlenfeuerung bestimmten Muffelöfen in solche mit Rost und in solche ohne Rost eintheilen. Die Roststäbe liegen einige Zoll unter dem Muffelboden, und unter dem Roste befindet sich dann ein besonderer Aschenfall; hingegen bei den Öfen ohne Rost liegen glühende Kohlen und Asche zugleich auf dem Boden des Probierofens. Im Allgemeinen bemerkt man weit häufiger, dass Muffelöfen mit kleinen Dimensionen, namentlich für Münzanstalten &c., mit Rost und Aschenfall construiert sind; Muffelöfen mit grössern Dimensionen, die besonders zur Probierung von Erzen und Hüttenproducten bestimmt sind, haben weit seltener einen Rost.

Ein lebhafterer Zug, wohl auch eine etwas gleichförmigere

Vertheilung der Hitze wird durch den Rost bedingt; eine Erzielung von Kohlenersparung möchte nur relativ sein. In kleinen Öfen ohne Rost lässt sich nicht so gut und schnell die Hitze erzeugen, welche zur Anstellung der Proben erforderlich ist, als in grössern Öfen ohne Rost; bei grössern Öfen hingegen würde ein Rost die Hitze leicht höher steigern können, als man solche bedarf. Deshalb versieht man kleinere Öfen häufig mit einem Roste und setzt auch wohl auf den Öfen einen gewölbartigen Aufsatz (Dom oder Kuppel) mit einem Rohre zur Verstärkung des Zuges und dadurch der Hitze. In der Kuppel befindet sich dann eine Thüre zum Nachgeben der Kohlen. Nur wenn man in grossen Muffelöfen eine besonders hohe Temperatur, z. B. auf Blaufarbenwerken zur Schmelzung der Farbenglasproben, erzeugen will, hat man sie wohl mit einem Roste erbaut.

Muffeln aus Thon. Die Muffeln sind fast stets aus feuerfestem Thone angefertigt und dann am zwekmässigsten der Muffelboden und das Gewölbe isoliert; einmal, weil in einem Stücke gefertigte, besonders grössere Muffeln leichter springen und dann, weil es sonst nicht zulässig ist, dass, wenn nur ein Theil schadhaft geworden ist, dieser allein ausgewechselt werden kann. Man gibt dem Gewölbe, da wo es auf dem Boden aufliegt, mehrere schmale Ausschnitte, um mehr Luft in die Muffel gelangen zu lassen. Zu gleichem Zwecke erhält die Hinterwand auch wohl noch einige kleine runde Öffnungen. Das Muffelblatt ruht auf zwei oder mehreren durch den Ofen gelegten Eisenstäben, welche ausgewechselt werden können.

Muffeln aus Gusseisen. In neuerer Zeit hat man für kleine Muffelöfen, welche bloss zum Cupellieren bestimmt sind, die Muffeln aus Gusseisen fertigen lassen. Gewölbe und Boden sind dann in einem Stücke und mit starken Wänden gegossen. Diese Muffeln haben den Vortheil, dass in ihnen die Hitze gleichförmiger bleibt und durch ein Hängenbleiben der Kohlen, Nachstockeln derselben &c. nicht so leicht Temperaturveränderungen eintreten. Sie haben im Gewölbe keine Seitenöffnungen, so dass die Luft nur von vorn durch das Mundloch zutreten kann; das Abtreiben geht daher in ihnen etwas, jedoch kaum merklich, langsamer. Die gusseisernen Muffeln widerstehen jedoch nicht s e h r lange der Ein-

wirkung der Luft und Hitze, obgleich sie bei weitem länger als thönerne aushalten.

Muffelgewölbe mit unnöthiger Höhe veranlassen nur Brennmaterialverschwendung und deshalb ist eine frühere alte Art thurmförmig gewölbter Muffeln ganz ausser Gebrauch gekommen.

Brennmaterial.

Als Brennmaterial dienen Holzkohlen, Steinkohlen, Braunkohlen und Cokes.

Die Kohlen, am besten Buchenholzkohlen, müssen in der Grösse des Ofens angemessenen Stücken angewandt werden, da sich grosse oder lange Stücke im Ofen sperren, leere Räume lassen und ein Niedersinken erschweren, wodurch der Ofen abgekühlt wird; zu kleine Stücke hemmen den Zug.

Transportabler Holzkohlenmuffelofen aus Eisenblech ohne Rost. (Ältere Harzer Öfen.)

Die Fig. 12—15 Taf. I. zeigen einen transportabeln grossen Muffelofen ohne Rost, aus Eisenblech angefertigt. Fig. 12 gibt eine Ansicht desselben von vorn, Fig. 13 eine Seitenansicht, Fig. 14 einen Durchschnitt durch die Mitte des Ofens nach der Ebene a b Fig. 12 gelegt, Fig. 15 einen Grundriss nach der Ebene a b Fig. 14. In den Figuren bezeichnen dieselben Buchstaben dieselben Gegenstände. Der Ofen steht auf einem Träger p p, welcher durch die beiden Stäbe o o zusammengehalten wird. x x x sind Eisenstäbe, welche durch den Ofen gelegt werden und die Muffel tragen. l bezichnet die Öffnung der Muffel in der Vorderwand des Ofens; vor dieser Öffnung liegt noch ein Eisenblech r, welches ebenfalls von den Stäben x x getragen wird und dazu dient, Gefässen einen Platz zu gewähren, welche eben in den Ofen gestellt oder aus ihm weggenommen sind. v v sind kleine Ausschnitte im Muffelgewölbe, um der Luft freiern Zutritt zu gewähren; v' kleine runde Öffnungen in der Hinterseite der Muffel zu demselben Zwecke. Die Figuren zeigen, dass das Muffelblatt um eine Kleinigkeit grösser ist, als der untere Grundriss des Muffelgewölbes. Mehr als das Gezeichnete andeutet, darf jedoch diese Differenz nicht betragen, weil sonst der Zug des Ofens gehemmt werden würde. i ist eine Öffnung in der Vorderwand, theils um Luft zu den Kohlen über der Muffel treten lassen zu können, theils um zu beobachten, wie weit die Kohlen im Ofen niedergebrannt sind. Unter der Muffel liegt die Öffnung s, theils zum Zutritt der Luft, theils zur Entfernung der Asche bestimmt.

Die Öffnungen i, l und s können durch Schieber von Eisenblech n n verschlossen werden. Auf den Ofen ist noch ein Trichter von Eisenblech f c h k gesetzt, dessen hauptsächlichste Wirkung in einer Vermehrung des Zuges besteht, der aber auch dazu dient, die Kohlensäule über der Muffel zu erhöhen, damit diese nur von bereits völlig glühenden Kohlen berührt werden kann. Dass die Federn deshalb an das Eisenblech genietet sind, damit sie den Thonüberzug, welchen die Fig. 4 deutlich zeigt, haften machen, ist bereits oben angeführt. Die Massen des Ofens gibt die Zeichnung genau an. Öfen dieser Construction wurden am Harz fast allgemein für die Anstellung der Silber- und Bleiproben benutzt; gegenwärtig werden sie von den aus Thonplatten angefertigten Öfen verdrängt. — Einen solchen Ofen zeigt Taf. I. Fig. 16 in der Vorderansicht und Fig. 17 in einem seitlichen Durchschnitt nach der Ebene a b der Fig. 16. Die Buchstaben in den Fig. 16 und 17 bezeichnen dieselben Gegenstände, wie bei den Fig. 12—15. Der Ofen besteht aus einer Bodenplatte aus feuerfestem gebranntem Thone und ruht zunächst auf einer Eisenplatte und diese dann auf den Trägern p p. Die vier Seitenwände des Ofens bestehen aus 4 einzelnen Platten, welche in eine Rinne in der Bodenplatte eingestellt sind. Das obere Stück d g f c ist nicht weiter in einzelne Theile getrennt. Es greift mit einem Falze in die Seitenwände ein. Alle durch die einzelnen Stücke, die sich mitunter beim Brennen im Thonbrennofen etwas gezogen haben, auf ihren Fugen noch etwa verbliebenen kleinen Ritzen werden genau mit feuerfestem Thon angestrichen. Beim Zusammenschrauben der den Ofen umgebenden starken eisernen Bänder muss man sehr vorsichtig verfahren, damit die Thonplatten dabei nicht beschädigt werden. Eben so muss auch das Anfeuern eines neuen Ofens mit einiger Vorsicht geschehen. Der aus Eisenblech gefertigte Kohlentrichter h k f c pflegt an der Vorderseite offen zu sein.

Transportabler Holzkohlenmuffelofen aus Thonplatten ohne Rost. (Neuerer Harzer Ofen.)

Holzkohlenofen mit eiserner Muffel und mit Rost.

Einen Ofen mit gusseiserner Muffel, welcher nur zu Cupelationen (Feinproben, Münzproben &c.) bestimmt ist, zeigen die Fig. 22 und 23. Fig. 22 (Taf. II.) gibt eine Vorderansicht desselben, Fig. 23 einen seitlichen Durchschnitt. Er ist mit einem zwischen Muffel und Aschenfall liegenden Roste versehen. r be-

zeichnet die Roststäbe; x die eisernen Tragstäbe für die Muffel; n das vor der Muffel auf den Tragstäben liegende Blech; zu einem ähnlichen Zwecke wie dieses Blech n dienen die beiden Seitenbleche p p, welche in Charnieren beweglich sind und so aufgeklappt werden können, dass sie der Seitenwand parallel liegen, wenn sie nicht benutzt werden sollen. Über der Muffel befinden sich in der Vorderwand des Ofens die beiden Öffnungen a und b. Die Muffelöffnung ist durch c bezeichnet. o ist die Öffnung, welche zum Aschenfalle führt; d eine Öffnung, welche die Luft unter den Rost treten lässt und auch die Einbringung eines Hakens zur Reinigung des Rostes gestattet. Will man die Öffnung o als Zutrittsöffnung für die Luft benutzen, so kann man auch die Öffnung d über den Rost verlegen. Die sämmtlichen Öffnungen a, b, c, d und o können, wie bei den übrigen Öfen, mit Schiebern verschlossen werden; diese letztern sind der Deutlichkeit wegen auf der Zeichnung nicht mit angegeben. s s sind zwei Griffe, um durch solche den Ofen leicht transportabel zu machen. Ein solcher Ofen kann nur mit Holzkohlen gefeuert werden. Er ist aus Eisenblech construiert und dieses nach innen beschlagen mit einer durch angenietete Federn haltbar gemachten Thonlage. Der Ofenraum über der Muffel ist hoch genug, um einen Kohlentrichter entbehrlich zu machen. Fig. 24 zeigt die gusseiserne Muffel im Grundrisse. Sie ist an ihrem hinteren Theile in ihren Wänden stärker gegossen, um dadurch hier die Erhitzung noch gleichförmiger zu haben. Fig. 25 zeigt ein aus Schmiedeeisen gefertigtes Eisenstück in der Hälfte der natürlichen Grösse im Grundriss, die Stärke desselben kömmt der Höhe der Capellen fast gleich. Man bedient sich dieser Eisenstücke, um solche mit ihrer ausgerundeten Seite gegen und vor die Capellen zu legen, damit solche nicht unmittelbar durch die in die Muffel eintretende kalte Luft berührt und zu sehr und ungleichförmig abgekühlt werden können.

Ein französischer Muffelofen für Goldproben mit zwei Muffeln ist auf Taf. V. Fig. 121 und 122 abgebildet.

Schlesischer Cokesmuffelofen.

Einen Muffelofen zu Blei- und Silberproben mit Cokesfeuerung, wie er in Schlesien angewendet wird, zeigen die Figuren 18—21, Taf I. Der Ofen wird aus Gusseisenplatten zu-

sammengesetzt, welche mit feuerfesten Ziegeln h ausgefuttert sind. Fig. 18. zeigt eine Ansicht des Ofens von vorn; Fig. 21 einen horizontalen Durchschnitt. Fig. 19 einen seitlichen Durchschnitt nach B A Fig. 21 und Fig. 20 einen Querdurchschnitt nach C D Fig. 21. Gleiche Buchstaben bezeichnen in diesen Figuren dieselben Gegenstände; a ist der eigentliche Feuerungsraum; b sind Tragstangen für die Muffel und c Stützen, beide bestehen aus gebranntem Thone; d ist die Muffel und e deren Mundloch; f der Aschenheerd oder das Zugloch.

Ältere Freiberger Holzkohlenmuffelöfen.

Die ältern Muffelöfen auf den Freiberger Silberhütten sind unbeweglich aus Mauerziegeln aufgebaut und mit Lehm verstrichen; ganz gewöhnlich liegen auf demselben Heerde mehrere nebeneinander. Sie sind für Holzkohlenfeuerung eingerichtet. Kersten [1]) gibt ihre Dimensionen an wie folgt: Die Länge der Freiberger Muffelöfen beträgt von der Vorwand bis an die Brandmauer oder Hinterwand 24 Zoll, excl. der 3 Zoll starken Vorderwand; die untere Weite von einer Seitenwand zur andern ist 23 Zoll. Die Höhe vom Aschenheerd bis zur Neigung der Seitenwände ist = 14 Zoll und von da bis zum Aufgebemäuerchen sind 7 Zoll. Die ganze Höhe des Muffelofens beträgt daher 21 Zoll. Die obere Weite von einer Seitenwand zur andern beträgt 16 Zoll, folglich die Neigung von jeder Seite $3\frac{1}{2}$ Zoll. Die Vorder- und Hinterwand ist vertical aufgeführt und letztere 4—6 Zoll höher als erstere. Die Entfernung vom Aschenheerde bis zum Muffelblatte ist 7 Zoll, incl. der Stärke des letzteren. Das Spur- und Aschenloch, welches zugleich der Hauptkanal für die Luft im Ofen ist, ist 6 Zoll hoch und 5 Zoll breit. Das Eintrage- oder Muffelloch — der Zugang zur Muffel — ist $5\frac{1}{2}$ Zoll hoch und $4\frac{1}{2}$ Zoll breit. Die Muffel in Form eines Kellergewölbes ist $21\frac{1}{2}$ Zoll lang; die untere Weite oder der grösste Durchmesser beträgt 13 Zoll, und wenn man auf diesem im Mittelpunkte eine senkrechte Linie bis an den Schluss des Gewölbes oder ins Mittel des Zirkels errichtet, so gibt dieselbe die Höhe von $5\frac{1}{2}$ Zoll. Gewöhnlich werden in Freiberg 30 Stück Silberproben auf einmal angesotten, so dass 5 und 5 Scherben in eine Reihe kommen.

---

[1]) Berthier, c. l. I. pag. 144.

Das Ganze eines solchen Muffelofens stellt in seinen äusseren Umrissen ein Rechteck vor, welches sich in eine abgestumpfte Pyramide endigt. Die ganze Höhe theilt man in 3 Theile, so dass $^2/_3$ dem ersteren und $^1/_3$ dem letzteren zukommen.

Diese Muffelöfen, bei denen noch neben der erwähnten Hauptluftzuführung rechts und links derselben, in den unteren Ecken des Ofens zwei kleinere Luftkanäle angebracht waren, entsprachen ihrem Zwecke völlig. Gegenwärtig sind jedoch, um die Holzkohlen zu ersparen, Muffelöfen für **Steinkohlenfeuerung** [1]) auf den Freiberger Hütten eingerichtet und zur Anstellung der Silber- und Garkupferproben eingeführt. Nach vergeblichen Vorversuchen, die Holzkohlen durch Cokes zu ersetzen, wurde diese Construction von **Plattner** angegeben und ist solche von ihm in dem angezogenen Jahrbuche bekannt gemacht, dem hier die nachfolgende Beschreibung entnommen ist.

Plattners Steinkohlenmuffelofen auf den Freiberger Hütten.

Der Probierofen ist von gewöhnlichen gebrannten Mauerziegeln aufgeführt; einzelne Theile in seinem Innern, welche von der stärksten Hitze getroffen werden, bestehen jedoch aus feuerfestem gebranntem Thone, theils in der Form von Mauer- und Wölbziegeln, theils auch in anderer Form, wie aus der folgenden näheren Beschreibung hervorgehen wird.

Die Taf. II. Fig. 26 gibt einen Aufriss des Ofens; die Fig. 30 einen Grundriss (horizontalen Durchschnitt) nach der Ebene G H, Fig. 27 einen Durchschnitt nach der Linie C D des Grundrisses, Fig. 28 einen Durchschnitt nach A B des Grundrisses und Fig. 29 einen Durchschnitt nach E B des Grundrisses.

Die Muffel a Fig. 27, 28 und 29, welche mit ihrem Bodenblatte verbunden ist und 30 Probierscherben fasst, ruht hinten auf 3 Füsschen, b b b Fig. 28, 29 und 30, von feuerfestem gebranntem Thone, von welchen das mittelste etwas länger ist, als die beiden andern, in der Mitte ruht sie auf einem stark gebrannten Tragsteine c, ebenfalls aus feuerfester Thonmasse und vorn mit ihrer ganzen Breite in einem Falz, welcher in diejenigen Ziegel eingehauen ist, welche die unterste Lage der Stirnmauer bilden. Sie hat nach der vordern Seite zu 1 Zoll

---

[1]) Jahrbuch für den Berg- und Hüttenmann auf das Jahr 1842, pag. 1.

Fall und das Bodenblatt derselben 12 Zoll Abstand von dem ebenfalls mit 1 Zoll Fall eingelegten Roste. Dieser Abstand wurde für die Anwendung von Steinkohlen aus dem Plauenschen Grunde, welche durchschnittlich 13 Procent erdigen Rückstand geben, als der zweckmässigste gefunden.

Die Muffel ist mit einem Gewölbe von feuerfesten Thonziegeln umgeben, welches von der Muffel überall 2 Zoll Abstand hat. Das Einwechseln einer neuen Muffel hat keine Schwierigkeiten; es dürfen nur die Ziegel, welche die Stirnmauer bilden, von oben herab einzeln weggenommen und zum Wiederaufsetzen bei Seite gelegt werden. Die alte unbrauchbare Muffel wird dann herausgehoben und dafür eine neue hineingestellt, sobald der Tragstein und die Füsschen noch in gutem Zustande sind. Ist der Tragstein schadhaft geworden, so lässt sich dieser sehr leicht durch einen neuen ersetzen, weil man durch die beim Aufbau des Ofens gelassene Öffnung d Fig. 26, welche mit einem passenden Steine für gewöhnlich zugesetzt wird, mit der Hand bequem nach dem einen Ende des Tragsteins, wo selbiger durch einen eingeschobenen Stein und einen eisernen Keil so befestigt ist, dass er gespannt steht, gelangen, und nach Wegnahme der Befestigungstheile den Tragstein selbst vom Feuerungsraume aus leicht herausnehmen, an dessen Stelle einen neuen einlegen und diesen wieder befestigen kann. Eben so lassen sich auch die schadhaft gewordenen Füsschen, welche nur trocken eingelegt werden, sehr leicht mit neuen vertauschen.

Alle Flächen, auf welche die Muffel zu ruhen kommt, werden vor dem Einsetzen derselben mit ein wenig Knochenmehl überstreut, wodurch ein mögliches Anbacken des Muffelblattes an den Tragstein oder an die Füsschen verhindert wird. Entstehen beim Gebrauche des Probierofens kleine Risse im Muffelblatte, so werden diese mit nicht zu fein gepulverter, gebrannter Thonmasse ausgefüllt. Die Muffeln halten in einem solchen Probierofen, sobald man gute Probierscherben hat, die beim Gebrauche zum Ansieden von Silberproben keine Risse oder Löcher bekommen, noch länger aus, als die in einem Probierofen mit Holzkohlenfeuerung, weil sie an mehreren Punkten unterstützt werden können und kein Brennmaterial zu tragen haben.

Zum Verschliessen der Muffelöffnung e Fig. 26 und 28 dient ein mit einem eisernen Henkel versehener Vorsetzstein Fig. 32 aus hart gebrannter Thonmasse, welcher mit einem eisernen Hebehaken Fig. 33, der mit einem hölzernen Hefte versehen ist, bequem gehandhabt werden kann. Über der Muffelöffnung befindet sich noch eine zweite sehr niedrige, aber etwas breite Öffnung f, welche bloss dazu dient, die zum Trocknen der zu untersuchenden Probemehle erforderlichen Trockenbleche über der Muffel in kurzer Zeit bis zu einem gewissen Grade erwärmen zu können; für gewöhnlich wird sie aber mit einem passenden Vorsetzsteine Fig. 31 geschlossen.

Der Rost, welcher, wie schon erwähnt wurde, mit demselben Falle eingelegt ist, wie die Muffel, besteht aus 6 gusseisernen Stäben, die aber etwa $\frac{1}{2}$ Zoll auseinander liegen. Bei bessern Steinkohlen würde man die Stäbe enger aneinander legen können.

Als Decke des Kanals, welcher nach dem Feuerungsraume führt, dienen zwei neben einander liegende Platten, Fig. 28 g und g' von feuerfestem gebranntem Thone, von welchem die breitere einen Theil des Simses ausmacht und die schmälere einen Theil der vorderen Brand- oder Stirnmauer trägt. Die eiserne Thür h Fig. 26, welche bezeichneten Kanal verschliesst, ist an ihrer inneren Seite $1\frac{1}{4}$ Zoll dick mit Thon beschlagen, der durch eiserne Federn, die besonders angenietet sind, festgehalten wird. Dieser Beschlag dient als Schutzmittel für die strahlende Wärme, welche sonst unmittelbar auf die eiserne Thür wirken und dem Probierer beschwerlich fallen würde.

Die zum Verbrennen der auf dem Roste befindlichen Steinkohlen nöthige atmosphärische Luft tritt aus einem unter der Probierhaussohle sich hinziehenden Kanale i Fig. 26 und 28, der im Freien mündet, durch einen kleinen Seitenkanal k, der mit einem Schieber l mehr oder weniger verschlossen werden kann, in ein über der Thür des Aschenfalls angebrachtes Kniestück m von Eisenblech und durch dieses in die Mitte des Aschenfalles. Nach der Stärke des durch einen solchen Luftkanal hervorgebrachten Zuges und nach dem Luftzuge in der Hauptesse des Probierlaboratoriums richtet sich die Höhe der Probierofenesse, welche

durch das Gewölbe bis n, Fig. 28 und 29, 7 Zoll ins Quadrat und dann weiter rund 7 Zoll im Durchmesser aufzuführen, ihre vordere Seite aber durch eine eiserne Schiene o, Fig 26 und 28, zu unterstützen ist, damit die Stirnmauer beim Einwechseln einer neuen Muffel leicht weggenommen und wieder aufgesetzt werden kann.

Ist der Luftzug im Probierofen selbst nicht stark genug, so strömt bei geöffneter Muffel zu viel kalte Luft durch die Eintragsöffnung e ein und wirkt nachtheilig auf die Proben. Bei den Freiberger Hütten beträgt die Höhe der Ofenesse nur 3 Fuss 6 Zoll. Ein besonderer Luftkanal ist indessen nicht nöthig, sobald man die Probierofenesse unmittelbar in die Hauptesse des Probierlaboratoriums führen kann; erstere muss aber in diesem Falle eine Höhe von ungefähr 2½—3 Ellen besitzen. Bei Anwendung eines besondern Luftkanals bleibt die Thür des Aschenfalls bis auf die in selbiger befindliche kleine Öffnung gewöhnlich verschlossen; in Ermangelung eines solchen Kanals muss sie aber eine grössere Öffnung haben, die, während der Ofen im Gange ist, offen erhalten wird.

Was die Feuerung anbetrifft, so geschieht bei den Freiberger Hütten das Anfeuern der Probieröfen ungefähr ½ Stunde lang mit Torf und die weitere Feuerung mit Steinkohlen von oben erwähnter Beschaffenheit. Die Flamme der Steinkohlen umspielt dabei die Muffel nach allen Seiten und tritt auch noch ungefähr ¾ Elle über die Esse hinaus. In Zeit von 2 Stunden ist die Muffel vollkommen heiss, so dass das Einsetzen von 30 Silberproben erfolgen kann. Während des Ansiedens und Verschlackens der Proben wird die Feuerung möglichst gleichmässig erhalten, nach dem Ausgiessen der Proben aber nicht eher wieder nachgeschüttet, als die ausgeschlagenen Werke auf die in der Muffel schon bereit stehenden Capellen gesetzt sind, damit letztere nicht zu heiss werden. (Vergleiche Proben auf Silber.) Zum Vorlegen beim Ansieden und Abtreiben bedient man sich jedoch noch der Holzkohlen, wie bei den früheren Probieröfen mit Holzkohlenfeuerung; der dazu nöthige Bedarf auf einen Tag wird beim Anfeuern des Ofens in der Muffel erst durchgeglüht und zum Gebrauche in einem Kästchen von Eisenblech bei Seite gesetzt.

Zu Přibram befindet sich das Schürloch an der der Arbeitsöffnung entgegengesetzten Seite, wodurch das Probierlaboratorium reinlicher zu halten ist und weniger Zug in demselben entsteht.

Zu Breitenbrunn bei Johann Georgenstadt sind Proberöfen mit Treppenrost für Braunkohlenfeuerung in Anwendung.

Vergleichung der Steinkohlen- und Holzkohlenmuffelöfen.

In einem nach der beschriebenen Construction hergestellten Probierofen kann man nach Plattner, wenn es nöthig ist, einen stärkeren Hitzgrad hervorbringen, als in den früheren Freiberger Probieröfen mit Holzkohlenfeuerung und die Temperatur auch sehr bald herunterziehen, oder, wenn sie zu niedrig ist, erhöhen. Während bei den Steinkohlenöfen der Muffelboden die meiste Hitze erhält und die Muffel selbst weniger, so ist dies bei den Holzkohlenöfen umgekehrt, indem die durch das untere Zugloch zutretende kalte Luft den Muffelboden abkühlt, die mit glühenden Kohlen umgebene Muffel aber die stärkste Hitze bekommt. Aus diesem Grunde lassen sich Proben, welche eine hohe Temperatur bedürfen, z. B. Kupfergarproben, Nickelproben &c. in einem Steinkohlenofen sicherer ausführen. Holzkohlenöfen mit Rost haben den beregten Übelstand nicht, oder doch weit weniger.

§. 4. Zugöfen zu Schmelzungen in Tiegeln. (Tiegelöfen, Windöfen.)

Im Allgemeinen besteht jeder Tiegelofen aus:

Construction der Tiegelöfen.

1. dem Aschenfalle, in welchen zugleich die Luft eintritt und zwar, wenn es angeht, aus einem möglichst tief und kalt gelegenen Orte durch einen in den Aschenfall mündenden Kanal zugeführt. Der Aschenfall kann durch eine Thür verschlossen werden und es ist gut, wenn mehrere kleine verschliessbare Öffnungen in ihr angebracht sind, um den Luftzutritt regulieren zu können;

2. dem Roste, welcher aus Eisenstäben (Traillen) besteht, die zweckmässig so eingerichtet werden, dass jeder Roststab einzeln, etwa durch die Vorderwand des Ofens, weggenommen werden kann; der Rost scheidet den Aschenfall von dem unmittelbar darüber liegenden

3. Feuerraume, welcher zur Aufnahme der Tiegel und des Brennmaterials dient.

Ist der Tiegelofen aus Eisenblech construiert, so überdeckt den Feuerraum eine Kuppel (Dom), auf welche zur Verstärkung des Zuges und dadurch der Hitze eine oder mehrere nicht zu enge Röhren aus Eisenblech gesteckt werden; ist der Ofen aus mehr oder weniger feuerfesten Backsteinen erbaut, so wird der Feuerraum durch einen beweglichen Deckel, eine Eisenplatte oder in einen eisernen Rahmen eingefasste Thonsteine geschlossen und aus dem oberen Theile des Feuerraums geht dann unter dem Deckel ein Kanal, der

4. sogenannte Fuchs ab, welcher die glühenden Gase in den seitwärts liegenden

5. Schlot oder die Esse führt.

Seltener wird bei einem gemauerten Tiegelofen auf die obere Mündung (die Gicht) des Feuerraums eine Kuppel von Eisenblech mit Rohr gestellt und dadurch Fuchs und Schlot ersetzt. Sollen die Tiegelöfen zu Proben auf darstellbaren Roheisengehalt oder zur Erzielung noch höherer Temperaturen dienen, so ist stets Fuchs und Schlot vorhanden. Sind die Tiegelöfen aus Eisenblech gebaut, so ist solches an der Innenseite mit eisernen angenieteten Federn versehen und wie bei den Muffelöfen mit feuerfestem Thon oder Lehm bekleidet. Jeder Muffelofen mit Rost kann nach Wegnahme der Muffel und Verschliessen der Öffnung für den Muffelhals (der Ein- und Austrageöffnung) als Tiegelofen benutzt werden, wenn man ihn mit Kuppel und Zugrohr versieht. Diese Einrichtung pflegt man jedoch nur da anzuwenden, wo wenig Proben, sowohl unter der Muffel als im Tiegelofen, anzustellen sind.

Zugofen mit Fuchs u. Esse.

Die allgemeine Einrichtung eines Tiegelofens zeigt Taf. II. Fig. 34. (Grösster Zugofen im metallurgischen Laboratorium zu Clausthal.) Man macht ihn bald rund, bald quadratisch. A ist der Aschenfall mit der Thür c; B der eigentliche Feuerraum, zwischen beiden liegt der Rost a b. Auf diesen Rost werden die Tiegel, in welchen eine Schmelzung vorgenommen werden soll, gestellt. Der Feuerraum B kann durch die durch eine Leitkette

bewegliche Thür f geschlossen werden. C ist der Fuchs und D die 9″ weite und 45′ hohe Esse oder der Schlot. Durch einen in den Keller mündenden Canal g tritt Luft unter den Rost. — Ein kleinerer Zugofen in dem genannten Laboratorio für Blei- und Kupferproben hat 14½″ Höhe über dem Roste bei 11″ Weite (Quadrat) und einem 6″ hohen Aschenfall. 3½″ unter der mit einer eisernen Platte zu verschliessenden Mündung führen 2 Füchse vorn 4⅛″, hinten 2″ hoch die Gase in 2 gusseiserne Schlote von 3⅛″ Durchm. und 6½′ Höhe.

Ein Freiberger Windofen für 10 Bleiproben hat 15″ Höhe bis zu dem aus 7 Stäben gebildeten Roste, 14¼″ Länge und 11⅛″ Breite. Auf den Rost legt man einen mit Kohle überkleideten Ziegelstein von 2½″ Höhe, 5″ Breite und 9⅛″ Länge, darauf werden die etwa 3¾″ hohen Bleituten gesetzt, darauf kommen etwa 7″ hoch Kohlen und dann bleibt noch 1¾″ leerer Raum. Zuführung von künstlichem Zug ist nicht erforderlich. Die Thür zum Aschenfall liegt 6″ unter dem Roste und ist bei 6½″ Weite 6″ hoch.

Der Tiegelofen muss so gestellt sein, dass die Gase, welche aus der Esse abziehen, gut abgeleitet werden und man bequem sowohl zum Aschenfalle als auch durch die Thür zum Feuerungsraume gelangen kann.

Transportabler Zugofen mit Dom.

Einen anderen runden Tiegelofen aus Eisenblech mit Dom und Zugrohr H zeigt Taf. II. Fig. 35 im Aufriss, und Fig. 36 gibt vom eigentlichen Ofen einen Durchschnitt; die Roststäbe p zeigen sich im Querschnitte. Er ist transportabel und wird von einem eisernen, mit Füssen versehenen Ringe getragen.

Die Tiegelöfen können mehrfach abweichend construiert sein; wesentlich bei ihnen ist, dass das Brennmaterial die Tiegel rings umgibt und die zum Verbrennen nöthige Luft durch einen natürlichen Luftzug zugeführt wird. Man wendet bei ihnen meist nur verkohltes Brennmaterial an.

Dimensionen der Zugöfen.

Die Dimensionen der Tiegelöfen richten sich theils nach der zu erzeugenden Temperatur, theils nach dem zu verwendenden Brennmateriale, theils nach der Menge der gewöhnlich auf einmal anzufertigenden Proben. Man gibt den Öfen für Bleiproben bei 8″ Quadrat Querschnitt etwa 1′ Tiefe und Öfen für Kupfer-

Zinn- und Eisenproben bei 1′ Quadrat Querschnitt etwa 14″ Tiefe, für letztere auch wohl bei 14″ Quadrat Querschnitt 2′ Tiefe.

Je höher der Schlot, um so höher steigt im Allgemeinen durch den bewirkten stärkeren Luftzug die Temperatur; je schwerer entzündlich das Brennmaterial und je höher die Hitze gesteigert werden soll, um so tiefer muss der eigentliche Feuerraum (d. h. der Abstand zwischen Rost und Gicht) sein. Es variieren jedoch diese Verhältnisse, namentlich die Weite des Feuerungsraumes, nach der Menge und Grösse der aufzunehmenden Tiegel. Man setzt, wo viele Proben anzufertigen sind, gern 12 und mehr Tiegel zugleich ein. Die Tiegel dürfen nicht näher nebeneinander gestellt werden, als dass zwischen allen das Brennmaterial in genügend grossen Stücken ungehindert niedersinken kann; auch zwischen Tiegeln und Ofenwand muss hierzu Raum bleiben.

Mit der Grösse des Feuerraums muss die Weite des Schlotes und des Fuchses, oder beim Gebrauche der Kuppel (des Doms) die Weite der Zugröhren im Verhältnisse stehen. Der Querschnitt des Schlotes wird nie grösser genommen, als die Hälfte des Querschnitts des Fauerraums beträgt; unter $\frac{1}{4}$ der Grösse des Querschnitts vom letzteren wird er wohl sehr selten oder nie gewählt, weil dann der Zug zu sehr geschwächt ist; dasselbe tritt ein, wenn Fuchs und Schlot zu weit sind.

Die Entfernung der Roststäbe von einander muss mit der schwerern Entzündlichkeit des Brennmaterials etwas grösser werden; sie muss am grössten sein bei Cokes, welche viel und leicht schmelzbare Asche geben, doch macht man sie nie so gross, dass noch nutzbare Stücke des Brennmaterials hindurchfallen können. Die Roststäbe werden dreiseitig construiert und liegen mit einer Kante nach dem Aschenfall zugekehrt. Je weiter der Feuerraum und je höher die Temperatur ist, um so stärker muss der Querschnitt der Roststäbe gewählt werden; bei sehr grosser Weite des Ofens legt man wohl noch einen oder zwei Unterstützungsstäbe quer unter den Roststäben durch. Man macht die Roststäbe jedoch nie unnöthig stark, weil dadurch der Querschnitt der Fläche, durch welche Luft zutreten kann, vermindert und so die Wirkung des Ofens geschwächt wird.

Die Weite des Aschenfalles richtet sich nach der des Feuerraums. Die zu ersterem führende Thür ist geschlossen, wenn die Luft durch einen Kanal zugeführt wird.

Die in der Zeichnung des Tiegelofens Fig. 34 angegebenen Dimensionen genügen zu der Temperatur, welche Kupferproben erfordern, wenn man den Schlot 7—10 Fuss hoch macht; zu Bleiproben bedarf man nur einen um etwas niedrigeren Schlot.

Bei einem Einsatze von wenigstens 6 Tuten muss sich in Zeit von ½ Stunde eine Temperatur hervorbringen lassen, bei welcher in jeder der Probiertuten 1 Probiercentner Kupfer unter einer leichtflüssigen Schlacke vollkommen in Fluss geräth.

Den Tiegelöfen zu Eisensteinsproben gibt man einen mindestens 18—20 Fuss hohen oder einen noch höheren Schlot, und verlangt man eine noch höhere Temperatur, so muss auch im Verhältnis der Schlot noch erhöht werden. Der Schlot des Hauptzugofens im Claustbaler Laboratorio ist etwas über 45 Fuss hoch; er ist aus runden Backsteinen erbaut und zwar im untern Theile seiner Höhe aus feuerfesten Thonbacksteinen. Um gegen Feuersgefahr durch ihn im Gebäude gesichert zu sein, ist er in seiner ganzen Höhe noch mit einer Ummantelung von runden ordinären Backsteinen umgeben, so dass sich zwischen Ummantelung und eigentlicher Schlotmauer ein 1½ Zoll weiter leerer Raum befindet. Ummantelung und Schlotmauer sind durch einzelne, in beide eingreifende Backsteine mit einander, der festeren Construction wegen, verbunden. Die Ummantelung, welche im Gebäude an keine Mauer anlehnt, kann rings umgangen werden. Es befinden sich in ihr mehrere kleine Öffnungen, welche mit dem leeren Raume zwischen Schlot und Ummantelung communicieren und durch eingelegte Backsteinstückchen für gewöhnlich leicht verschlossen sind, so dass einestheils die Luftcirculation die Schlotmauer abkühlt, anderntheils selbst dann keine Feuersgefahr zu fürchten sein würde, wenn der Schlot bersten und aus dem gebildeten Risse die Flamme hervortreten sollte.

Der eigentliche Feuerraum wird häufig so construiert, dass man das denselben zunächst begrenzende Futter aus feuerfesten Backsteinen bestehen lässt, welche ausgewechselt werden können, ohne das äussere Mauerwerk (Rauhgemäuer von ordinären

Backsteinen) zu beschädigen. Zwischen Futter und Rauhgemäuer lässt man wohl etwas Raum, welcher mit Asche, Sand, kleinen Backsteinstückchen &c. ausgefüllt wird.

Der Schlot ist mit einer beweglichen Klappe oder einem Schieber versehen, um den Luftzug regulieren, d. h. ermässigen zu können. Auch kann man auf den Schlot einen Hut von Drahtgeflecht bringen, um etwa durch den Zug vom Brennmateriale mit aufgerissene grösse Funken zurückzuhalten.

Einstellen der Tiegel.

Der Tiegel darf nur dann unmittelbar auf den Rost gestellt werden, wenn er mit einem Fusse versehen ist; ist dieses nicht der Fall, so wird er auf einen 1—2½ Zoll hohen Untersatz (Käse) von feuerfestem Thon gestellt, der jedoch nicht breiter sein darf, als dass er dem Tiegel einen sichern Stand gewährt, weil er sonst den Rost rings um den Tiegel bedecken und den Luftzutritt hindern würde. Dicht über dem Roste erreicht die Temperatur nie die Höhe, wie etwas über demselben, wo die Luft schon durch eine Schicht glühendes Brennmaterial passiert ist.

Brennmaterial

Zu der Arbeit in kleinen Tiegelöfen wendet man nur Holzkohlen, am liebsten Buchenholzkohlen an. Nur wo bei Schmelzversuchen die höchste Temperatur erzeugt werden soll, wie zu den Proben auf Roheisen, benutzt man gute Cokes; doch genügen zu letzterem Zwecke auch Holzkohlen, selbst fichtene, ganz vollständig. Nur zum Anfeuern der Tiegelöfen kann man wohl etwas unverkohltes Brennmaterial (besonders Torf) benutzen. Cokes und Kohlen müssen in für den Ofen passende (etwa kaum eigrosse) Stücke gleichmässig zerkleint sein und nie in so grossen Stücken aufgegeben werden, dass sich diese im Ofen sperren und ein gleichmässiges Niedersinken zwischen den Tiegeln erschweren oder ein Nachstockeln nöthig machen, durch welches leicht Tiegel umgeworfen werden können, noch auch in so kleinen Stücken, dass der Zug erschwert oder gehemmt wird.

Zugöfen mit Holzkohlen- und Cokesfeuerung.

Zugöfen mit Steinkohlenfeuerung.

Einen Tiegelofen von ganz abweichender Construction und für die Feuerung mit Steinkohlen eingerichtet, gibt Plattner in dem pag. 31 angezogenen Jahrbuche an. Er dient in Freiberg zur Anstellung der Blei-, Schwarzkupfer-, Zinn- und Rohsteinproben. Er ist dem in Fig. 26—33 gezeichneten Muffelofen sehr ähnlich

construiert und unterscheidet sich von ihm hauptsächlich nur dadurch, dass er keine Muffel enthält und oberhalb des Rostes andere Dimensionen hat.

Die Taf. II. Fig. 37 gibt einen der Fig. 28 entsprechenden Durchschnitt dieses Ofens zur Schmelzung in Tiegeln (Tuten). In einer Entfernung von 12 Zoll vom Roste nach oben liegt auf zwei, aus feuerfester Thonmasse gefertigten Tragsteinen a a, die von der einen Seite des Ofens eingelegt und befestigt werden, eine dergleichen Platte b, auf welcher 14 Stück Probiertuten Platz finden. Von dieser Platte haben die vier aus feuerfesten gebrannten Thonziegeln senkrecht aufgeführten Seitenmauern 2 Zoll Abstand. Der Raum, in welchem die Probiertuten zu stehen kommen, ist von der Thonplatte ab bis an das flache, aus feuerfesten Thonziegeln geschlossene Gewölbe c, durch welches eine Öffnung geht, die unmittelbar mit der Probierofenesse in Verbindung steht, so hoch, dass von den Deckeln der Probiertuten an bis an dieses Gewölbe noch 2 Zoll frei bleiben. In der vordern oder Stirnmauer befindet sich eine Öffnung d, durch welche die Probiertuten eingesetzt und wieder herausgenommen werden, welche Öffnung aber während des Schmelzens der Proben durch einen gut passenden Vorsetzstein (ähnlich Fig. 31 und 32), der mit einem Hebehaken Fig. 33 gehandhabt werden kann, verschlossen wird. Auch gestattet diese Öffnung die Herausnahme der unbrauchbar gewordenen Thonplatte, so wie das Einlegen einer neuen dergleichen Platte. Die Probieresse ist, da bei den Freiberger Hütten ein solcher Ofen ebenfalls mit einem Luftkanal in Verbindung steht, eben auch nicht höher und weiter, als bei dem Muffelofen zu Silberproben; sie muss aber höher aufgeführt werden, sobald kein tiefer liegender Luftkanal angebracht werden kann oder soll. Bei dieser Construction tritt die Flamme der Steinkohlen, welche auf dem Roste erzeugt wird, zwischen den vier Seitenmauern und der Thonplatte in den zur Aufnahme der Proben befindlichen Raum, so dass sie in demselben an allen Punkten einen und denselben Hitzegrad hervorbringt. Ist die Thonplatte mit Probiertuten besetzt, so werden dieselben von der Flamme unmittelbar getroffen und können nach Erforderniss so stark erhitzt werden, dass die in denselben

befindlichen Beschickungen für Blei-, Schwarzkupfer-, Zinn- oder Rohsteinproben vollkommen schmelzen und dieselben Resultate liefern, wie in einem gewöhnlichen Tiegelschmelzofen bei Holzkohlenfeuerung.

Was die Feuerung und die Zeit betrifft, wie lange dergleichen Proben im Ofen stehen bleiben müssen, so ist nach Plattner dabei Folgendes zu beobachten: Zuerst wird der Ofen mit Torf angefeuert und dann mit Steinkohlen die Hitze verstärkt, bis die Thonplatte und die Brandmauern eine mässige Rothglühhitze zeigen, wozu ungefähr $1^1/_4$ Stunde Zeit erforderlich ist. Gibt die zulezt aufgeschüttete Portion Steinkohlen keine Flamme mehr, oder ist dieselbe nur noch so kurz, dass sie nicht mehr über die Thonplatte heraustritt, so kann das Einsetzen der Proben erfolgen. Nachdem die Proben eingesetzt sind und die Eintragsöffnung verschlossen worden ist, lässt man die Proben ungefähr 10 Minuten lang stehen, ohne Kohlen aufzuschütten. In dieser Zeit werden die Probiertuten nach und nach bis zum schwachen Rothglühen erhitzt und sind dann zur Ertragung eines stärkeren Feuers vorbereitet, so dass sie keine Risse bekommen und die Proben selbst nicht verunglücken. Nach Verlauf der angegebenen Zeit wird mit Steinkohlen stark gefeuert. Haben die Proben circa 1 Stunde im Ofen gestanden, so werden sie herausgenommen und kann nun eine weitere Abtheilung Proben eingesetzt werden, zu deren Schmelzung man eine geringere Menge Steinkohlen zur Feuerung verbrauchen wird, da indessen der Ofen heisser geworden ist.

§. 5. Destilleröfen.

Construction.

Die Erhitzung der Retorten oder Röhren zu den Zink-, Quecksilber-, Arsen-, Schwefelproben &c. kann in den Zugöfen zu Tiegelschmelzungen geschehen. Es ist dann zu diesem Zwecke zum Ein- und Ausbringen der Retorte oder Röhre in der Seitenwand des Ofens eine oder mehrere Öffnungen gelassen, welche geschlossen sind, wenn man in Tiegeln schmilzt. Bei Fig. 34 z. B. kann der Theil der Ofenwand b d weggenommen werden. Auf den Rost werden dann ein oder mehrere Untersätze gestellt und auf diese die Retorte oder Röhre so eingelegt, dass nur ihr Hals

aus der Öffnung b d hervorragt; der übrige Theil der Öffnung wird dann vor dem Anschüren des Ofens vermauert. Gut ist es, wenn der Ofen wenigstens 2 Retorten oder Röhren, zur Probe und Gegenprobe, fassen kann. Man hat dahin zu sehen, dass der ganze Bauch der Retorte gleichmässig erhitzt wird und nicht etwa die obere Wölbung so schwach, dass sich hier Sublimate ansetzen können.

Der Zugofen muss so eingerichtet sein, dass er die für den Prozess nöthige Hitze leicht erzeugen lässt.

Quecksilber-destillierofen.

Wo viele Destillationsproben anzufertigen sind, hat man besondere Destillieröfen erbaut. Fig. 38—40 zeigt den zu Idria für die Quecksilberproben angewandten Destillierofen, wie er von Wehrle (Bd. I. pag. 24 seiner Probier- und Hüttenkunde) beschrieben wird. Taf. III. Fig. 38 zeigt diesen Ofen, welcher 26 Röhren fasst, von denen eine jede 100 Loth Civilgewicht des Probierguts aufzunehmen vermag, im Aufrisse, Fig. 30 gibt von ihm einen horizontalen und Fig. 40 einen verticalen Durchschnitt. Es bezeichnet: a den Heitzraum; b den Rost; c den Aschenfall; d das Gemäuer; e einen über dem Roste angebrachten Luftkanal; f das eiserne bewegliche Gewölbe; g in der Seitenmauer angebrachte Öffnungen; h die Fuchsöffnung; i die Esse; k Röhren zur Aufnahme des Probierguts; l das Gewölbe, auf welchem der Heerd ruht und m eine Kette, mittelst welcher das bewegliche Gewölbe abgehoben werden kann.

Destillieröfen gleicher oder ähnlicher Construction würden sich für Zink-, Arsenproben &c. recht gut benutzen lassen, wenn, namentlich für Zinkproben, der Ofen eine genügend hohe Esse besitzt. Die Feuerung eines solchen Ofens geschieht mit unverkohltem Brennmateriale, Steinkohlen oder gedörrtem Holze.

Zugdestillierofen.

Der Taf. II. Fig. 35 in der Vorderansicht und Fig. 36 im Durchschnitt gezeichnete Tiegelofen ist zugleich zu Destillationen eingerichtet. a b c d ist der eigentliche aus Eisenblech angefertigte und mit Thon beschlagene Ofen (pag. 37); bei a b hat er einen starken Ring von Eisenblech, auf welchem die bewegliche Haube H mit Zugrohr ruht. Die Haube (Dom) hat eine Thür zum Nachgeben der Kohlen; auf das Zugrohr kann nach Erfordernis noch ein zweites und drittes Rohr gesteckt werden, um höhere Hitze

hervorzubringen. Der ganze Ofen ist mit Hülfe der Griffe r transportabel. Der Rost p besteht hier gewöhnlich nicht aus einzelnen Stäben, sondern ist aus Gusseisen in einem Stücke gegossen und ruht mit seinem äussersten Ringe auf an den Ofen genieteten Trägern e e. Der Aschenfall kann durch eine Thür verschlossen werden, welche noch eine zweite kleinere enthält. Über dem Roste p befinden sich zwei eiserne Träger n n, welche durch die Vorderwand weggenommen werden können, wenn der Ofen zu Tiegelschmelzungen gebraucht werden soll; sie dienen zur Unterstützung der Retorte R. Der Retortenhals geht durch die im obern Ofentheile angebrachte Öffnung, welche durch die Thür y verschlossen werden kann. Soll die Destillation oder sonst eine Glühung in einer Röhre vorgenommen werden, so kann man solche durch die beiden Offnungen, welche durch die beiden kleineren Thüren x x verschliessbar sind, durch den Ofen hindurch legen. Eine für gewöhnlich gut verschlossene grössere Thür B gestattet bei aufgesetzter Haube noch einen leichten Zugang zu dem Ofen oberhalb des Rostes.

Ein solcher Destillierofen kann auch zu Destillationen von Flüssigkeiten (Wasser, Säuren &c.) aus dem Sandbade gebraucht werden. Zu diesem Zwecke wird dann auf den Ofen Taf. III. Fig. 36. zunächst ein Ring von Eisenblech Fig. 41 aufgesetzt. Dieser Ring hat einen solchen Durchmesser, dass er genau auf den oberen Ring a b des Ofens passt und von diesem getragen wird. In ersteren Ring passt genau die Sandcapelle Fig. 42; i ist der zur Aufnahme des Retortenhalses bestimmte Ausschnitt und k k k k sind runde Öffnungen, durch welche der Zug des Ofens bewirkt wird, welche durch Schieber verschliessbar sind und dadurch eine Vermehrung oder Verminderung der Hitze gestatten. Retorten, welche in dieser Sandcapelle erhitzt werden, destillieren mit grosser Sicherheit, weil man die Regulierung der Hitze sowohl durch die Menge des Brennmaterials, als auch durch das Öffnen oder Schliessen dieser Zugöffnungen bewirken kann. Die Destillation wird noch beschleunigt, wenn man über die Retorte in der Sandcapelle noch einen schalenförmigen Helm von Eisenblech stellt, welcher mit dem Ringe Fig 41 gleichen Durchmesser hat, weil hierdurch die Abkühlung des oberen Retorten-

gewölbes durch die Luft verhindert wird. Statt der Sandcapelle Taf. III. Fig. 42 kann man auch eine andere Sandcapelle mit flachem Boden und auch grösserem Durchmesser auf den Ring Fig. 41 stellen und solche zum Abdampfen, Digerieren &c. benutzen.

In einzelnen Fällen, und wenn keine höhere Temperatur erfordert wird, kann aushülfsweise jeder Muffelofen als Destillierofen dienen. Nach weggenommener Muffel dient die Öffnung für den Muffelhals in der Vorderwand des Ofens als Öffnung für den Retortenhals; die übrige Öffnung wird dann leicht vermauert.

Gebläse-destillierofen.

Zinkproben verlangen die höchste Hitze, eine höhere als ein Tiegelofen, der nur die zu Kupferproben erforderliche Temperatur erzeugt, gewährt. Ist man daher in der Wahl der Tiegel- und Destillieröfen beschränkt, so kann man die Retorte zu einer Zinkprobe wohl auf untergelegtem Untersatz in die Probieresse setzen; doch muss dann diese am besten die Gebläseluft durch mehrere Düsen zugeführt erhalten, weil sonst keine gleichförmige Erhitzung möglich ist und die Retorte leicht da, wo sie der einen Form gegenüber liegt, durchfressen wird. Man hat dann überhaupt den Wind nur mässig und mit geringster Pressung anzuwenden.

§. 6. Probieresse und Gebläseöfen.

Allgemeines.

In ihnen steht die für den Probierer erforderliche höchste Temperatur zu erzeugen. Sie sind aus den gewöhnlichen Schmiedeessen entstanden und jede Schmiedesse kann im Nothfalle für einzelne Proben benutzt werden, wenn man den Heerd durch einen Kranz oder eine Ummauerung bis etwas mehr als zur Höhe des Tiegels zum Zusammenhalten der Kohlen umgibt.

Construction einer Probieresse.

Die Probieresse besteht aus einem niedrigen, am besten runden Schachte, in dessen unteren Theil Gebläseluft durch eine oder weit vortheilhafter durch mehrere Formen eingeleitet wird. Sie ist unter einen gut ziehenden Rauchfang zu bauen. Ein 4seitiger Schacht verursacht unnöthiges Verglimmen der Kohlen in den Ecken.

In den gewöhnlichen Fällen beträgt die innere Tiefe des Heerdes (die Höhe des Schachtes) 15—22 Zoll und die Weite im

Durchmesser 10—20 Zoll; doch wechseln beide Dimensionen nach vorhandener Windmenge, der Zahl und Grösse der Tiegel und der zu erzeugenden Temperatur, so wie auch nach dem Brennmateriale. Cokes verlangen das kräftigste Gebläse und lassen die höchste Hitze erreichen. Es können jedoch nur solche angewendet werden, die einen geringen Aschengehalt haben.

Mehr als 4 Tiegel pflegt man nicht in den Heerd zu setzen, und soll die unter den Umständen möglichst hohe Hitze gegeben werden, so wird in den dann mit geringer Weite construierten Schacht nur ein Tiegel eingesetzt.

Ein lederner Doppelblasebalg von etwas grösseren Dimensionen, als solche für die gewöhnlichen Schmiedeessen gebraucht werden, ist völlig genügend, da durch ihn eine Temperatur zu erreichen steht, in der die feuerfesten Tiegel nicht mehr aushalten. Übrigens ist es völlig gleichgültig, auf welche Art die nöthige Windmenge mit der nöthigen Pressung erzeugt wird; doch hat man sehr dahin zu sehen, dass durch die Aufstellung des Gebläses im Laboratorio nur ein sonst entbehrlicher Raum in Anspruch genommen wird.

Die Formen liegen, wie auch die Düsen, wagerecht und so hoch, dass der Windstrom, in grader Richtung fortgehend, die Tiegel in der Höhe oder nur wenig unter derselben trifft, wo sich in ihnen die geschmolzene Masse (der Metallkönig) ansammeln soll. Man gibt den Formen einen solchen Abstand von der Sohle des Schachtes, welchen man für die passenden Tiegel als den höchsten ansehen muss, da man bei kleineren Tiegeln leichter durch Unterlagen die Entfernung der Formen vom Boden vermindern, als die Formen selbst tiefer legen kann.

Sind die Tiegel nicht mit einem Fusse versehen, so müssen sie auf feuerfeste Thonsteinunterlagen (Käse) gestellt werden. Unterlage und Tiegel trennt man durch etwas aufgestreute Knochenasche, Sand oder Kohlenstaub (oder auch mehrfache Papierlage), um ein Zusammenhaften (Anbacken) zu verhindern. Der Raum dicht über dem Boden des Schachtes dient zur Ansammlung der Asche aus dem Brennmateriale.

Der innere Heerd des Probieresse wird aus, am besten runden, feuerfesten Thonsteinen erbaut und zwar so unabhängig

vom Rauhgemäuer, dass er leicht ohne letzteres zu beschädigen neu gebaut oder repariert werden kann. An der Vorderseite erhält der Heerd kein Rauhgemäuer, da er hier öfters zur Reinigung der Formen, zum Wegnehmen auf dem Boden oder an den Wänden angeschmolzener Massen &c. aufgebrochen werden muss. Feuerfeste Sandsteine nimmt man nicht so gern zum Heerdmateriale, weil sie leichter Risse erhalten als gute Backsteine, und sie ausserdem durch das bei ihnen nöthige Behauen und Bemeisseln gewöhnlich theurer kommen. Die Backsteine müssen so genau glatt und nach der Chablone richtig gearbeitet sein, dass sie keinen oder nur sehr wenig frischen feuerfesten Thon als Bindemittel verlangen.

Die Gebläseluft, welche aus dem Gebläse zunächst in einen Sammelkasten (Regulator) geht, wird aus diesem durch eben so viele Röhrenleitungen und Düsen dem Heerde zugeführt, als dieser Formen hat. Jede Röhrenleitung kann noch mit einem Hahne oder sehr genau passenden Schieber versehen sein, um die Windmenge regulieren zu können. Vier gleichmässig im Umkreise des Heerdes vertheilte Formen und Düsen sind hinlänglich zur Erzeugung einer an allen Punkten des runden Heerdes gleichmässigen Erhitzung. Man hat bis 8 Düsen vorgeschlagen; eine solche Anzahl dürfte aber nur für die weitesten Heerde passen. Man lässt die gewöhnlich runden Formen nicht in den Heerd hinein vorragen und macht sie mit der Mauer gleich. Man gibt ihrer Öffnung (Maul) nicht unter $^1/_3$ und nicht über 1 Zoll Durchmesser. Nie darf ein Tiegel unmittelbar vom Luftstrome getroffen werden; zwischen Formmaul und Tiegel muss sich stets eine einige Zoll starke Schicht des glühenden Brennmaterials befinden. Auch dürfen, werden mehrere Tiegel eingesetzt, solche nicht so nahe aneinander gestellt werden, dass zwischen ihnen kein Brennmaterial niedersinken kann. Cokes oder Kohlen müssen zu passender Grösse (zu etwa $1^1/_2$—3 Cubikzoll grossen Stücken) sehr gleichmässig zerkleint sein; auch ist der Heerd stets mit ihnen angefüllt zu erhalten. Nach dem Einstellen der Tiegel werden beim Füllen des Heerdes zunächst einige glühende Kohlen vor die Form gelegt und nun die Luft sehr sparsam und mit längeren Unterbrechungen zugeblasen, so dass Kohlen und

Tiegel erst sehr langsam durchglühen; später ist auch keine augenblickliche Unterbrechung des Gebläses zulässig. Die Pressung des Windes hat man dadurch zum Theil in der Gewalt, dass man den Balg mit mehr oder weniger Gewicht beschwert.

Die Probieresse im metallurgischen Laboratorium zu Clausthal hat 15″ Tiefe und 12″ Durchmesser. 3″ über dem Boden münden 4 Düsen von 3/4″ Durchmesser ein, welche den Wind durch ein 3½″ weites Blechrohr aus einem Blasbalg mit Reservoir erhalten. Dieser hat am Kopfe 1′ 5″ und am breiteren Ende 4′ Breite und 5′ Seitenlänge. Die im Boden liegenden beiden Ventilöffnungen sind 6″ lang und 4″ breit.

Man hat mehrfach Gebläseöfen von besonderer Construction zur Erzeugung der höchsten Hitzegrade angewendet, die aber sämmtlich in dieser Beziehung in ihrer Wirkung eine 4düsige gut eingerichtete Probieresse durchaus nicht übertreffen. Einer von ihnen, der Gebläseofen nach Sefström [1]), hat einen besonderen Ruf erhalten. Er ist zwar complicierter eingerichtet, als eine Probieresse, auch leichter öfteren Reparaturen unterworfen, hat aber den Vorzug, transportabel zu sein, und aus diesem Grunde möchte für manche Localität die Anwendung dieses Gebläseofens vorgezogen werden. Taf. III. Fig. 43 zeigt ihn im verticalen Durchschnitte, Fig. 44 im Grundrisse. Zwei concentrische, mit Böden versehene Cylinder sind unter sich und mit einer ringförmigen Platte so verbunden, dass ihr Abstand 3 Zoll beträgt. Man kann die Vorrichtung aus Gusseisenplatten oder starkem Eisenblech herstellen, jedenfalls aber müssen alle Verbindungen luftdicht sein. In den Raum zwischen dem äussern Cylinder A A und dem innern B B tritt durch die Leitung C die Gebläseluft ein und wird durch die 8 Öffnungen a a in den Schmelzraum im inneren Cylinder geleitet. Dieser ist mit einem Kranze feuerfester Steine D ausgesetzt, oder aus einem Gemenge von 1 Theil feuerfestem Thon und 3—4 Theilen gesiebtem Quarzsand aufgestampft. Die 8 Öffnungen haben

Sefströms Gebläseofen.

---

[1]) Annalen der Physik und Chemie von Poggendorff, Bd. XV, S. 612. Die angegebenen Massen beziehen sich auf Schwedische Duodezimalzolle, von denen 74 = 70 Zoll Rheinl. 1 Fuss Rheinl. = 1,066 Calenberger Fuss.

an ihrer Mündung in den inneren Cylinder einen halben Zoll Durchmesser und werden am zweckmässigsten durch 8 konische Röhren von starkem Eisenblech gebildet, da sie dann leichter gereinigt werden können, als wären sie bloss in den Backsteinen ausgespart. Der ganze Ofen wird in einen Heerd des Probierraums eingesetzt (oder eingemauert) und zwar so, dass er bedeckt werden kann, wenn man den Heerd auf andere Weise benutzen will. Wesentlich ist es, dass das Brennmaterial eine ganz entsprechende, gleichmässige Beschaffenheit hat. Sefström schreibt vor, Fichtenkohlen zu zerkleinen und sie zunächst durch ein Sieb mit $1^1/_4$ □Zoll grossen Öffnungen fallen zu lassen, sodann alle Stücke als unbrauchbar auszusieben, welche ein zweites Sieb mit $^5/_8$ □Zoll grossen Öffnungen (Maschen) durchfallen lässt. So vorgerichtete Kohlen setzen sich während des Blasens von selbst nieder und bedürfen keines Niederstockelns. Soll der Ofen gebraucht werden, so streut man etwas Knochenasche auf den Boden, legt ein altes Stück eines feuerfesten Backsteins darauf und auf letzteres werden dann 1—4 Tiegel gestellt. Als Brennmaterial kann jede gute Holzkohle, selbst wenig Asche gebende Cokes benutzt werden. Kersten gibt an, dass er durch Anwendung von erwärmter Gebläseluft eine noch grössere Wirkung dieses Ofens erhalten habe.

An der Bergwerksschule zu Fahlun [1]) hat man seit einigen Jahren den Sefströmschen Ofen nebst den nöthigen Apparaten für Eisenproben um vieles verkleinert, die Anzahl der Schmelztiegel vermehrt und dadurch die Kosten der Apparate und des Probierverfahrens bedeutend vermindert. Der verjüngte Sefströmsche Ofen, welcher zur Beobachtung der Windpressung mit einem Quecksilbermanometer versehen ist, hat im Lichten $4^1/_4''$ Hannov. Durchmesser und gleiche Höhe. Die feuerfeste Masse im innern Cylinder ist 1″ dick, und innerer und äusserer Cylinder stehen $^1/_2''$ an den Seiten und 1″ am Boden von einander ab. Die ganze Höhe beträgt $6^1/_4''$ und der äussere Durchmesser circa $7^1/_2''$. Etwa $1^3/_4''$ über dem Boden des innern Cylinders befinden sich 8 Düsen. Der Ofen kann noch mit einem cylindri-

[1]) Tunners Jahrb. 1853, p. 252.

schen Aufsatze von $2^3/_4$" Höhe versehen werden und fasst 6 Tiegel (Taf. III. Fig. 70). Man bläst bei einer solchen Einrichtung bei Eisensteinsproben etwa $^1/_2$ Stunde lang und verbraucht $^1/_2$ Cubicfuss Holzkohlen von $^1/_2$ Cubikzoll Grösse, während bei dem älteren Verfahren 4 Tiegel eingesetzt wurden, man nahe 1 Stunde blies und über 3 Cubicfuss etwas grössere Holzkohlen brauchte.

Deville's Platinschmelzofen.

Henri Sainte-Claire Deville [1]) bedient sich zum Schmelzen und Verflüchtigen des Platins eines besonders eingerichteten Ofens mit passend ausgewählter Kohle. Der Apparat ist ein Laboratoriumofen von 30 Centim. Höhe und 28 Centim. Breite und steht auf einer durchlöcherten Gusseisenplatte, deren Löcher im Kreise 5 Centim. vom Mittelpunkte entfernt sind. Das Ganze wird mit dem Rohr eines Schmiedeblasbalges in Verbindung gesetzt. Das Brennmaterial muss sehr zertheilt und sehr porös sein, am besten eignen sich Rückstände von der unvollkommenen Verbrennung der Steinkohlen (Cinders), nachdem die Asche davon abgesiebt worden. Mit guten Cokes in kleinen Stücken ist die Wirkung viel geringer.

Nach einigen Minuten Blasen erlangt die Temperatur ihr Maximum; sie existiert aber mit dieser Intensität nur in einer kleinen Höhe, es bildet sich darüber Kohlenoxydgas in ansehnlicher Menge und es entsteht eine sehr lange, wenig heisse Flamme. Die besten Tiegel verwandeln sich in ein vollkommen flüssiges Glas und nur Tiegel von reinem, gut gebranntem Kalk halten aus.

Probieressen mit Rost.

Man hat wohl den Boden der Probieresse mit einem Roste versehen und lässt das Gebläse unter demselben in den darunter angelegten Aschenfall einmünden; bei übrigens gleichen Umständen liefern aber diese Öfen nicht ganz die Hitze, welche bei der gewöhnlichen Probieresse erreicht wird, und da aus dem Heerde nach jedesmaligem Gebrauche, der gewöhnlich nur einige Stunden anhält, die Asche leicht fortgeschafft werden kann, auch zur Erzeugung der höchsten Temperatur ohnehin keine viele Asche gebenden Cokes genommen werden dürfen, so ist diese Einrichtung keineswegs vorzüglicher. Annehmbarer dagegen

[1]) B. u. H. Ztg. 1853, p. 537. — Erdm. J. f. pr. Ch. LVIII. 319. — Dingl. CXXVII. 114.

erscheint der Vorschlag, bei der gewöhnlichen Art der Windzuleitung statt der Sohle einen Rost über einen sonst geschlossenen Aschenfall zu legen, und dient der Rost dann allein, um Asche und Brennmaterial zu trennen.

Tiegelöfen mit Gebläse.

Für die Fälle jedoch, wo man auf die Erzeugung der höchsten in einer Probieresse zu gewinnenden Hitze verzichtet, kann ein Tiegelofen mit Gebläse sehr anwendbar sein, da sich in ihm noch eine Hitze erzeugen lässt, welche zur Anstellung der Proben auf ausbringbaren Roheisengehalt, aber nicht mehr zu Beschickungs- und Schmelzproben völlig genügt. Eine Einrichrichtung dieser Art ist in früherer Zeit [1]) auf einigen Harzer Eisenhütten zu den Proben auf Roheisen gebräuchlich gewesen und würde auch sehr gut für mehrere andere Proben, z. B. auf Schwarzkupfer, Zinn &c., passen. Taf. III. Fig. 45 und 46 zeigt die Einrichtung, wie sie auf einigen Harzer Eisenhütten benutzt worden. Fig. 46 gibt einen Durchschnitt und Fig. 45 einen Grundriss. In einen grossen gusseisernen Topf tritt am Boden die Windleitung a ein. In 4 Zoll Entfernung vom Boden liegt auf angegossenen Trägern b b ein gusseiserner, mehrfach durchbrochener Rost c, auf welchem 12 Eisensteinsprobiertuten Platz finden können. Der Topf ist oberhalb des Rostes mit feuerfestem Thone oder Lehm bekleidet, welcher an vielfach aus den Topfwänden hervorstehenden angegossenen Stiften (oder Federn) haftet. Die Plätze x x x, auf welche die Tiegel gestellt werden müssen, sind wie der Grundriss Fig 45 zeigt, an ihrer Peripherie mit Öffnungen im Roste umgeben, welche $1\frac{1}{4}$ Zoll lang und $\frac{5}{12}$ Zoll breit sind, und um den Tiegel herum eine unterbrochene ringförmige Öffnung bilden. Ausserdem sind da im Roste, wohin kein Tiegel zu stehen kommt, noch kleine durchbrochene Öffnungen von reichlich $\frac{1}{4}$ Zoll im Durchmesser. Durch diese Öffnungen im Roste werden die Tiegel ziemlich gleichförmig erhitzt; dieses würde aber in noch höherem Grade erreicht werden, wenn man die Gebläseluft durch mehrere Öffnungen unter den Rost eintreten liesse. Jetzt werden die Tiegel, welche an der Seite des Topfes stehen, in welcher der Wind eintritt, etwas weniger, als an der

[1]) Eisenhütten-Magazin von Tölle und Gärtner 1791, p. 29, 177.

gegenüberstehenden Seite erhitzt, weil der Windstrom anfänglich seiner horizontalen Richtung, mit welcher er in den Aschenfall eintritt, folgt. Im Topfe befindet sich noch die verschliessbare Öffnung r zum Wegnehmen der Asche. Die Roheisenproben pflegen nach 1 bis 5/4 stündigem Gebläsewechsel gut geschmolzen zu sein.

Man kann jeden Tiegelofen und danach auch einen bereits in einen Tiegelofen umgeänderten Muffelofen als Gebläsetiegelofen benutzen, wenn man bei ihnen das Gebläse in den luftdicht verschlossenen Aschenfall unter den Rost leitet. Es wird dann der Schlot oder die Kuppel mit Rohr überflüssig. Das Benutzen eines Ofens zu so vielerlei Zwecken (das Benutzen als mehr oder weniger Universalofen) ist jedoch durchaus nicht zu empfehlen und kann nur da etwa räthlich sein, wo überhaupt nur selten und sehr wenige Proben anzufertigen sind.

Ein hessischer Schmelztiegel lässt sich als kleiner Gebläseofen vorrichten, indem man in denselben z. B. mittelst des Blasbalges eines Glasbläsertisches, gepresste Luft einleitet. (Taf. III. Fig. 47.)

§. 7. Abdampf-, Digerier- und Trocknungsfeuer.

Allgemeines. Jede genügend erwärmte Platte, deren Temperatur geregelt werden kann, welche geschützt ist vor auffallendem Staube &c. und ausserdem so gestellt ist, dass die sich bildenden Gasarten schnell, vollständig und ohne Belästigung abziehen, ist zur Aufnahme der Gefässe zum Digerieren, Abdampfen, Trocknen &c. brauchbar.

Sandbäder. Ein gutes Kohlenbecken, über welches man ein starkes Eisenblech und auf solches ein Muffelblatt oder trocknen reinen Sand legt und welches unter einem scharf ziehenden Schlote steht, kann brauchbar sein und reicht für viele Fälle aus. Vortheilhaft ist es, mit 3 Füssen versehene Stative zu haben, welche Ringe von verschiedenen Durchmessern oder auch eine Platte tragen, unter welche das Kohlenbecken gestellt wird. Wie ein gewöhnliches Küchenfeuer für viele dieser Arbeiten benutzt werden kann, zeigt Taf. III. Fig. 48. A ist der Aschenfall des Küchenfeuers, i der Rost und l der mit Kohlen geheitzte Heerd. Über den Heerd wird ein eiserner Dreifuss (Stritten) o gestellt,

welcher sogleich bei grössern Arbeiten die Abdampfschale r tragen kann. Über beiden steht ein grösserer Dreifuss oder Ring p, welcher einen Hut mit Rohr R trägt. Diesem Hute mit Rohr, beweglich durch die Handhabe G, gibt man eine solche Höhe, dass zur Abführung der Dämpfe und Gase in den allgemeinen Rauchfang ein genügend scharfer Zug entsteht. Man kann den Ring oder Dreifuss p noch mit einem Muffelblatte über der Abdampfschale bedecken, damit in letztere kein Staub &c. aus dem Rohre zurückfallen kann. Will man in einer kleineren Schale über freiem Feuer abdampfen, so legt man auf den grösseren Dreifuss o zunächst einen kleineren n und dieser trägt dann die Schale. Man sieht leicht, dass man auf den Dreifuss o auch eine Platte, mit aufgebogenem Rande und mit Sand bedeckt, legen kann, um sogleich für Kolben, Bechergläser, Schalen &c. ein Sandbad zu haben.

Kleinere Kolben und Glasgefässe kann man sogleich oder in einer kleinen Sandcapelle über der Spirituslampe erhitzen und sich zum Festhalten derselben der bekannten Stative und Ringe bedienen.

Um kleine Digerierkolben auf eine mit reinem Flussande bedeckte Platte sicher zu stellen, bringt man den Kolben so in den Sand hinein, dass der Hals desselben mit der Platte einen Winkel von 45—60 Grad bildet. Man erreicht dadurch, dass wenn einzelne Tropfen beim Kochen gerade aufrecht in die Höhe geworfen werden sollten, diese nicht aus dem Gefässe spritzen können.

Freies Kohlenfeuer.

Gut gekühlte Glaskolben &c. können dem freien Kohlenfeuer (wie z. B. bei den Goldproben gebräuchlich ist) ausgesetzt werden und in diesem Falle ruhen sie in einem Ringe des Stativs, dem man als Boden wohl ein Drahtgeflecht oder ein durchlöchertes Blech gegeben hat. Das Stativ hat ausserdem Vorrichtungen (Ringe, Klammern &c.), um den Hals des Kolbens zu halten. Derartige Digerier-Vorrichtungen können sehr mannigfaltig eingerichtet sein; eine derselben zeigt Taf. III. Fig. 49 und Fig. 50.

Man muss die beim Digerieren, Abdampfen und Trocknen anzuwendende Hitze nie höher geben, als der Prozess erfordert

und deshalb die Temperatur zu jeder Zeit vermindern oder erhöhen können. Auf welche Art der Ofen Fig. 36 zum Digerieren &c. zu benutzen steht, ist pag. 44 bereits angegeben.

Sollen Filter mit Niederschlägen getrocknet werden, so lässt man sie im Trichter abtrocknen und stellt diesen, nachdem er mit Fliesspapier zugedeckt ist, in einem zerbrochenen Becherglase (Taf. III. Fig. 51) auf das Sandbad oder den Ofen. Auch wendet man auf dem Sandbad stehende, mit Eisendrahtcarres versehene Stative hierzu an.

Das Filter kann man beim Trocknen auf ein Uhrglas legen. Bei der Wägung liegt dasselbe zweckmässig zwischen zwei gut aufeinander passenden Uhrgläsern, die durch eine kleine Zwinge zusammengehalten werden. Dieselbe besteht aus zwei an den Enden zusammengelötheten Kupferstreifen, zwischen welche die Schalen geschoben werden. Bei dieser Vorrichtung kann das Filter während des Wägens keine Feuchtigkeit anziehen.

Wasserbäder. Um beim Abdampfen und Trocknen eine Temperatur anwenden zu können, welche die des siedenden Wassers nicht übersteigt, bedient man sich eines Wasserbades. Taf. III. Fig. 52 und 53 zeigen zwei verschiedene Wasserbäder, von denen das erste mehr zum Abdampfen, das zweite zum Trocknen bestimmt ist. Bei Fig. 52 gibt A einen verticalen Durchschnitt, B eine Ansicht von oben. Ein kupfernes oder porzellanenes, halbkugelförmiges Gefäss a b a von etwa 5″ Durchmesser und $2^1/_2$″ Höhe ist halb mit Wasser angefüllt. Auf die obere Öffnung können Ringe (r und 1, 2, 3) von verschiedener Weite gelegt werden; sie sind dazu bestimmt, eine grössere oder kleinere Abdampfschale c aufzunehmen. Die Temperatur der Flüssigkeit in dieser Schale kann nie 100° C übersteigen, wenn das Wasser im Gefässe a b a auf eine beliebige Art ins Sieden gebracht wird, am besten in gelindes Sieden, um unnöthiges Wasserverdampfen zu vermeiden. Man kann dem Boden des Gefässes a b a auch eine flache Gestalt geben. Statt eine Flüssigkeit in der Schale c abzudampfen, kann man auch Filter &c. darin trocknen. Während des Gebrauches hat man danach zu sehen, dass das Wasser nie völlig aus a b a verdampft und muss nöthigenfalls neue Portionen hinzugiessen.

Von dem Wasserbade Fig. 53 gibt A eine Vorderansicht und B einen Durchschnitt nach der Linie a b in A. Die Einrichtung besteht aus zwei wasserdicht mit einander verbundenen (zusammengelötheten) Kästchen von Kupferblech. In dem inneren Kästchen c soll ein Raum zum Trocknen hergestellt werden, in dem die Temperatur constant 100 ° C. bleibt. Dieses Kästchen ist an der Vorderseite mit einer Thür versehen und sonst wasserdicht gearbeitet. In den Raum r r r zwischen den beiden Kästchen, der ausserdem noch eine Unterstützung für den hinteren Theil des Bodens des inneren Kästchens c enthält, wird bis etwas mehr als zu ½ der Höhe Wasser gegossen und nun der Boden des äusseren Kästchens auf eine passende Art so erwärmt, dass das Wasser ins Sieden kommt und darin bei mässigem Aufwallen verbleibt. Auf dem wasserdicht schliessenden Deckel des äusseren Kästchens sind zwei cylindrische Öffnungen, in deren eine ein Thermometer gestellt werden kann und in die andere eine gebogene Glasröhre, welche zur Entfernung des verdampfenden und sich theilweise wieder condensierenden Wassers dient.

Exsiccatoren.

Sollen Körper bei einer Temperatur unter 100 ° C. getrocknet werden, so bedient man sich dazu der Exsiccatoren. Man bringt die gepulverte Substanz in einem flachen Schälchen n einen durch concentrierte Schwefelsäure oder durch Chlorcalcium trocken zu erhaltenden Luftraum. In Fig. 54 Taf. III. ist a eine mattgeschliffene Glasplatte mit aufstehender Glocke b, deren Ränder mit Talg bestrichen sind; c Schälchen mit concentrierter Schwefelsäure; d Uhrglas mit der zu trocknenden Substanz. — In Taf. III. Fig. 55 ist a ein am Rande abgeschliffenes und mit Talg bestrichenes Becherglas mit concentrierter Schwefelsäure oder Chlorcalcium; b mattgeschliffene Glasplatte mit einem durch einen Kork d verschlossenen Loche; c an dem Kork befestigtes Drahtgehänge, auf welchem das Uhrglas e mit dem Probiergute ruht. In derartigen Apparaten lässt man auch geglühte Substanzen so weit erkalten, dass sie gewogen werden können.

Luftbad.

Bedürfen Substanzen einer höheren Temperatur zum Trocknen, als 100 ° C, so bedient man sich dazu eines Luftbades. (Taf. III. Fig. 56.) Ein Kasten a b von starkem Kupferblech, mit Messing

gelöthet, hat im Deckel eine Öffnung c, durch welche ein in einen Kork eingeklemmtes Thermometer d in den Kasten hineinragt. Auf das Drahtgestell e wird der zu trocknende Körper in einem passenden Gefässe gestellt und bei verschlossener Thür f der Boden des Kastens durch eine Öl- oder Spirituslampe erhitzt. — Ein kleines Luftbad stellt Taf. III. Fig. 57 dar.

Benutzung eines Stubenofens.

Wird das Laboratorium durch einen Stubenofen mit Kochröhre erwärmt, so lässt sich ein solcher Kochofen sehr gut zu manchen Arbeiten, jedoch nicht zum Digerieren, benutzen, wenn man nur dafür sorgt, dass aus der Kochröhre ein besonderes Zugrohr, am kürzesten in die Luftcirculation in den Ofen selbst, abgehet.

Universal-Sandbad.

Die allgemein zweckmässigste Einrichtung zum Digerieren, Abdampfen und Trocknen besteht in einem Heerde, welcher mit einer oder mehreren gusseisernen Platten belegt ist und von auserhalb des Zimmers, in dem er steht, geheizt wird, so dass dieses selbst von Kohlenstaub &c. völlig rein bleibt. Auf dieser Platte, deren Temperatur man sowohl durch die Stärke des Zuges, als die Menge des Brennmaterials regulieren kann, werden die verschiedenen Arbeiten vorgenommen. Der Heerd steht im Zimmer unter einem besonderen gut ziehenden Schlote, der ringsum bis dicht auf die Platte hinabreicht und solche völlig umschliesst. Die Vorderseite des Schlotes, wenn nicht auch die beiden Nebenseiten, ist mit Glasfenstern versehen. Dieses sind entweder Aufschiebfenster oder Flügelfenster, in denen mehrere kleine Flügelscheiben sich befinden. Durch diese Einrichtung ist der Probierer vor den Einwirkungen schädlicher Dämpfe geschützt und kann doch die Gefässe zu jeder Zeit im Auge behalten.

Das Sandbad im metallurgischen Laboratorium zu Clausthal besteht aus zwei Abtheilungen. Die eine ist 2′ 5″ lang und 1′ 3″ breit, die andere 12½″ lang und 1′ 3″ breit.

Le Play [1]) hat neue Apparate zum raschen und sichern Abdampfen von Flüssigkeiten, Fresenius [2]) einen solchen zum Abdampfen, Trocknen und Bereiten von destilliertem Wasser empfohlen.

Probierlaboratorium.

Die Einrichtung eines kleinen Probierlaboratoriums ist aus der Skizze Taf III. Fig 58 zu ersehen. A Mauerwerk, an der

---

[1]) Le Play, Beschreibung der Kupferhüttenprocesse zu Wales. Deutsch von Hartmann. Quedlinb. und Leipz. 1851. p. 232.

[2]) Erdmann, J. f. pr. Chem. I. 130.

Aussenseite durch gusseiserne Platten mittelst Bolzen a zusammengehalten; b Sandbad; c Feuerung für das Sandbad; d Zugofen von 8″ Quadrat und 1′ Tiefe für Bleiproben; e Zugofen von 1′ Quadrat und 14″ Tiefe für Kupfer-, Zinn- und Eisenproben; f Register für die Züge der Windöfen und des Sandbades; g Aschenfall für die Zugöfen, mit Schiebern versehen; h Holzkohlenmuffelofen, an den Seiten mit verschliessbaren Löchern versehen, durch welche der Hals einer Retorte hervorragen kann, wenn der Ofen bei weggenommener Muffel als Destillierofen gebraucht werden soll. Es können aber auch leicht die Windöfen d und e als Destillieröfen vorgerichtet werden. Der Raum i kann zur Aufstellung eines kleinen Münzprobierofens, eines Kohlenbeckens &c. benutzt werden; k blecherne oder gemauerte Haube über einer Probieresse, deren Vorderwand jedesmal mit feuerfesten Steinen aufgemauert wird. Sie wird durch einen an der Decke aufgehängten ledernen Doppelblasbalg durch 4 Düsen mit Wind versorgt; l Gewölbe zum Aufbewahren des Brennmaterials; m gemauerter Hut; n Esse.

Das metallurgische Laboratorium zu Clausthal hat 22′ Länge, 18′ Breite und 13′ Höhe. An der hintern langen Wand befindet sich in der Ecke links ein grosser Zugofen (pag. 36), daneben sind zwei transportable Windöfen (pag. 37) aufgestellt, sowie eine kupferne Blase mit Helm und Schlangenrohr zur Darstellung von destilliertem Wasser. Rechts oben in der Ecke befindet sich ein Doppelblasebalg (pag. 48) für die Probieresse, welche bei 6′ Entfernung von der Hinterwand fast mitten im Laboratorium steht. Dieselbe ist aussen 4′ breit und eben so lang, innen 3′ breit und 2½′ lang bei 10′ Höhe. Sie enthält auf der Sohle einen Gebläseofen (pag. 48), in welchen 4 Düsen münden. Die Öffnung zu demselben ist durch eine eiserne Thür verschliessbar. Rechts an die Ecke lehnt sich das mit Glasfenstern versehene Sandbad (pag. 56) von 5′ Länge und 2½′ Breite an, links ein kleiner gemauerter Windofen (pag. 37) und daneben ist noch ein Platz frei für einen Steinkohlenmuffelofen. Vor der Esse stehen auf einem 3′ hohen, 2¼′ breiten und 11′ langen Mauerwerk zwei transportable thönerne Probieröfen (pag. 28) und ein kleiner eiserner Muffelofen (pag. 28) für Silberfeinproben. Vor der kurzen Seitenwand rechts, welche

drei Fenster hat, stehen Probierschränke und in der Ecke, welche sie mit der andern langen, ebenfalls 3 Fenster enthaltenden Seitenwand bildet, befindet sich ein Wasserbottich.

Die Probieröfen &c. stehen unter einem in den gemeinsamen Schornstein mündenden Hute.

Literatur. Weitere Nachweisungen über Einrichtungen dieser Art enthalten die Werke, welche eine Beschreibung der bei chemischen, namentlich analytischen Arbeiten vorkommenden Operationen liefern, namentlich:

Die bereits pag. 7 angegebenen Werke von Berzelius, Fresenius, Rammelsberg und Mohr. Ferner

Faraday, chemische Manipulation oder das eigentlich Praktische der sichern Ausführung chemischer Arbeiten und Experimente. Aus dem Englischen. Weimar 1828.

(Vom Original ist seither eine zweite verbesserte Auflage erschienen.)

Das Laboratorium; eine Sammlung von Abbildungen und Beschreibungen der besten und neuesten Apparate zum Behufe der praktischen und physikalischen Chemie. Weimar, seit 1825 in einzelnen Heften erschienen.

Das chemische Laboratorium der Ludwigs-Universität zu Giessen, dargestellt von Hoffmann, nebst einem Vorwort von Liebig. Heidelberg 1842.

Dritter Abschnitt.

Gefässe und übrige Geräthschaften.

§. 8. Capellen.

Allgemeines. Die Operation, durch welche der Probierer Gold und Silber von Blei (Wismuth) oder von fremden Metallen, welche durch Blei bei Luftzutritt verschlackbar sind, abscheidet und reinigt, nennt man das Cupellieren und die Gefässe, in welchen man diese Scheidung bewirkt, Cupellen oder gewöhnlicher Capellen [1]). Sie haben eine halbkugelförmige Austiefung

[1]) Da sie ihren Namen von dem Franz. coupes, welches flache Schalen bedeutet, haben, so ist danach Cupellen wohl richtiger, aber nicht gebräuchlicher.

zur Aufnahme der Legierung. Taf. III. Fig. 59 zeigt eine Capelle im Durchschnitte. Die Capellen sollen das sich beim Capellieren oder Abtreiben bildende reine oder mit fremden Metalloxyden verunreinigte flüssige Bleioxyd in ihre Poren einziehen lassen, dabei jedoch der metallischen Legierung jedes Eindringen unmöglich machen. Sie müssen aber bei einem gewissen Zusammenhange und mässiger Festigkeit einen angemessenen Grad von Porosität besitzen.

Eigenschaften guter Capellen.

Aus der Natur des in ihnen vorzunehmenden Processes folgt ferner, dass die Capellen durch die Hitze bis zur angehenden Weissgluth gar nicht verändert (etwa rissig, merklich poröser oder fester) werden dürfen; sie dürfen keine Kohle enthalten oder einen organischen Körper, welcher beim Glühen Kohle absetzt; (die Capellenmasse darf daher nicht mit Bier oder einem Wasser, welches ein klebendes Bindemittel enthält, angefeuchtet gewesen sein); ferner dürfen sie beim Glühen wenig oder gar keine Gasarten entwickeln, auch nur höchst unbedeutend durch das einziehende Bleioxyd verändert werden, wenigstens keine Neigung haben, mit ihm eine chemische Verbindung einzugehen.

Capellenmasse.

Die Materialien zu Capellen, welche diesen Bedingungen entsprechen und ausserdem zu mässigen Preisen zu erhalten stehen, sind vorzugsweise gut weiss gebrannte Knochen, völlig ausgelaugte Holzasche, Äscher, Mergel u. a.

Knochen.

Die Knochen (Kälber- und Ochsen-, besonders aber Schafs- und Pferdeknochen sollen die besten sein [1]), müssen völlig von

[1]) In die Zusammensetzung des Knochens gehen zwei Hauptbestandtheile ein, der organische Theil oder der Knochenknorpel (33—50 Procent des Gewichts) und der unorganische Theil oder die Knochenerde. Die letztere besteht hauptsächlich aus phosphorsaurer ($8CaO + 3P_2O_5$) und kohlensaurer Kalkerde in ungleichen relativen Verhältnissen bei verschiedenen Thierarten, und gemengt mit kleinen, ebenfalls veränderlichen Quantitäten von phosphorsaurer Kalkerde und Fluorcalcium. Berzelius fand bei Ochsenknochen 57 phosphors. Kalkerde auf 3,8 kohlensaure Kalkerde, Barros beim Schaf 80,0 phosphors. Kalkerde auf 19,3 kohlens. Kalkerde. Werden die Knochen weiss gebrannt, so enthält der erdige Rückstand nun auch Substanzen, welche vorher nicht in den Knochen waren, wie z. B. schwefelsaures Natron, ge-

aller animalischen Substanz durch Verkohlung und Verbrennung (zwischen Kohlen oder in der Muffel) derselben befreiet werden. Um dieses zu erleichtern, ist es daher sehr gut, die Knochen vor dem Brennen wiederholt mit Wasser auszukochen, bis alle leimgebenden Theile hierdurch weggelöset sind; oder man benutzt am zweckmässigsten die Knochen, aus denen z. B. in Leimfabriken oder Papiermühlen der Leim bereits ausgekocht ist.

Sollte ein einmaliges Brennen zur Entfernung aller Kohle nicht genügt haben, so muss man die Knochen zerstampfen, Stücke daraus formen, diese trocknen und nochmals brennen. Werden aus Knochenasche gefertigte Capellen nach dem Gebrauche weisser, so waren die Knochen nicht gut gebrannt. Man hat sich jedoch vor einem Brennen der Knochen in zu hoher Hitze (Weissgluth) zu hüten. War die Hitze so stark, dass die Knochen auf dem Bruche glatt und glasig erscheinen und die Feuchtigkeit nicht mehr wie ein Schwamm einsaugen, wenn man sie mit dem nassen Finger berührt, so sind die Knochen zu guten Capellen unbrauchbar.

Erscheinen die Knochen durchgängig weiss, so werden sie, sehr fein gepulvert, gesiebt und am besten mit kochendem Flusswasser einige Male ausgewässert und abgeschäumt, bis alle löslichen Theile entfernt sind. Bei diesem Auswässern schlämmt man zugleich die feinsten Knochentheilchen, welche am längsten suspendiert bleiben, ab, oder seihet sie auch wohl durch feine Leinewand ab und lässt sie dann sich besonders absetzen. Dieser Absatz, die sogenannte Kläre, wird dann, wie auch das Knochenmehl (Beinasche), für sich abgesondert getrocknet und später für den inneren feinen Überzug der Capellen benutzt.

Das Korn der zu den Capellen zu verwendenden Knochenasche kann dem Korne eines groben Waizenmehls gleich kommen. Ist das Korn zu grob, so blicken die Proben zwar früher,

---

bildet aus dem Schwefelgehalte des Knorpels, und kohlensaures Alkali, ebenfalls aus dem Knorpel herrührend. Dagegen hat der grösste Theil des Kalkes seine Kohlensäure verloren.

allein es wird auch sich silberreichere Glätte in die Poren einziehen und dadurch ein Ausfall am Silberkorne entstehen. Ist das Korn zu fein, so reissen die Capellen leicht; jedenfalls zieht das letzte Blei- und Kupferoxyd zu schwer in die Capelle und das ganze Abtreiben geht zu langsam, auch muss die Temperatur höher, als sonst erforderlich ist, gehalten werden. Zu lockere Capellen sind jedoch ein weit grösserer Fehler, als zu dichte Capellen.

Holzasche.

Von den Holzaschensorten, welche man für die Capellen anwendet, zieht man die Buchenholzasche allen übrigen Holzaschen vor, und dieser Vorzug scheint durch einen grösseren Gehalt an phosphorsauren Salzen in dieser Asche begründet zu sein. Die Asche wird zunächst sorgsam zum Absieben von allen etwaigen Kohlenresten möglichst befreit und hierauf mit Wasser ganz vollständig ausgelaugt. Sollten wie gewöhnlich noch kleine Kohlenreste in der Asche verblieben sein, so formt man Ballen aus ihr und glüht sie bei Luftzutritt so lange aus, bis alle Kohlentheilchen vollständig verbrannt sind.

Die Zusammenstellung der Holzaschen ergibt sich aus nachstehenden Analysen:

Nach Hertwig enthält in 100 Theilen

	die Buchenholzasche:	die Tannenholzasche:
Kohlensaures Kali	11,72	11,30
Kohlensaures Natron	12,37	7,42
Schwefelsaures Kali	3,49	—
Kohlensaure Kalkerde	49,54	50,94
Bittererde	7,74	5,00
Phosphorsauren Kalk	3,32	3,43
Phosphorsaure Bittererde	2,92	2,90
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,76	1,04
Phosphorsaure Thonerde	1,51	1,75
Phosphors. Manganoxydul	1,59	—
Kieselerde	2,46	13,37

Berthier fand bei seinen Aschen-Analysen:

	Weissbuchenholz	Weissbuchenholzkohle	Rothbuchenholzkohle	Eichenholz	Lindenholz	Erlenholz	Tannenholz		Fichtenkohle	Holz von Quercus alba	Holz der Steineiche	Birkenholz	Kastanienbaumholz	Wallnussbaumholz	Holz des weissen Ahornbaums	
Procente der Asche		2,65	3,00	2,50	5,00			0,83	1,24			1,00		1,57	1,60	
100 Asche halten in Wasser lösliche Theile	18,9	17,2	17,60	12,0	10,8	18,8	25,7	50,0	13,6	7,5		16,0	14,6	15,4	15,0	25,0
— nicht lösliche	81,1	78,9	82,0	88,0	89,2	81,2	74,3	50,0	86,4	92,5		84,0	85,4	84,6	85,0	75,0
100 lösliche Theile halten																
Kohlensäure		24,60	22,4	24,0	27,42	6,6	30,2	13,5	20,75			17,0	13,75	20,2		23,0
Schwefelsäure		7,25	7,3	8,1	7,53	0,3	3,1	6,9	12,00			2,3	8,75	5,1		8,3
Salzsäure		4,61	5,2	0,1	1,80		0,3	0	6,63			0,2	0,50	0,5		4,0
Kieselerde		1,00	1,0	0,2	1,61		1,0	2,0	1,33			1,0	2,75	0,5		
Kali		50,65	64,1	67,6	60,64		65,4	28,2	31,66			79,5	69,25	73,2		5,20
Natron		12,10						41,5	15,33							
Wasser								7,9								11,5
100 nicht lösliche Theile halten																
Kohlensäure	33,2	29,20	32,9	39,6	39,8	31,0	23,0	21,5	36,0	41,4	35,81	31,0	30,60	37,0	27,1	42,0
Phosphorsäure	10,0	8,80	5,7	0,8	2,8	7,7	4,2	1,8	1,0	3,0	2,81	4,3	1,81	4,8	11,6	1,8
Kieselerde	5,8	3,90	5,8	3,8	2,0	5,0	8,0	13,0	4,6	3,3	5,05	5,5	8,45	4,2	7,7	2,9
Kalk	38,6	42,70	42,6	54,8	51,8	50,2	39,8	27,2	42,3	50,3	48,34	52,2	51,10	42,4	46,7	46,1
Bittererde	7,8	6,95	7,0	0,6	2,2	2,5	4,4	8,7	10,5	1,0	2,40	3,0	3,80	4,4	5,2	4,6
Eisenoxyd	1,4	0,10	1,5		0,1	3,6	14,1	22,3	0,1	1,0	4,78	0,5	3,50	4,0	0,3	0,5
Manganoxyd	3,4	6,95	4,5		0,6		6,1	5,5	0,4			3,5			0,5	1,3
Kohle		1,40							4,8							

de Saussure fand in 100 Theilen Asche der Fichte:

	a.	b.	c.
Kohlensaures Kali	3,60	7,36	} 15
Schwefel- u. salzsaures Kali . .	4,24	12,63	
Kohlensauren Kalk	46,34	51,19	63
Kohlensaure Bittererde . . .	6,77		
Alaunerde	14,86	11,95	16
Kieselerde	13,49	6,87	
Eisen- und Manganoxyd . .	10,52	10,00	3
	99,82	100,00	97

de Saussure fand ferner.

Namen	Asche von 1000 Theilen der trocknen Substanz	100 Theile Asche enthalten:					100 Theile Asche geben an Wasser lösliche Salze ab
		Alkalien u. Salze mit alkalischer Basis	Phosphorsauren Kalk und Bittererde	Metalloxyde (Eisen und Mangan)	Kohlensaure Erden	Kieselerde.	
Eichbaum, Astholz geschält . . .	4	58,58	28,5	1,0	12,25	0,12	26,0
— Holz . .	2	59,25	4,5	2,25	32,0	2,0	38,6
Stamm des Pappelbaums	8	50,3	16,75	1,5	27,0	3,3	26,0
Geschälte Zweige des Haselnussstrauchs . .	5	28,0	12,0	2,0	36,0	22,0	24,5
Holz der Weissbuche (*Carpinus betulus.*)	6	48,63	23,0	2,25	26,0	0,12	22,0

Vonhausen [1]) fand:

[1]) Erdmann, *J. f. pr. Chemie* LVIII. 136.

	Buche			Kiefer		
	Scheitholz	Prügelholz	Reisholz laubfrei	Scheitholz	Prügelholz	Reisholz mit Nadeln
Kali	13,15	12,52	11,81	12,23	12,63	14,06
Natron	3,09	1,72	1,82	0,44	2,34	1,83
Kalk	39,78	37,86	40,18	50,26	47,50	38,11
Magnesia	10,08	13,40	9,05	8,43	8,29	9,82
Eisenoxyd	0,52	0,27	0,59	0,61	0,64	0,94
Manganoxyd	0,92	1,07	0,59	0,39	0,76	0,28
Schwefelsäure	0,46	0,55	0,99	1,07	1,59	1,60
Chlor	0,07	0,05	0,11	0,03	0,09	0,06
Kieselerde	6,26	5,53	8,25	2,44	2,72	5,07
Kohlensäure	19,60	17,41	16,31	19,03	17,75	17,13
Phosphorsäure	6,05	9,61	10,29	5,05	5,67	11,09

Die Aschen von Buchenholz, herrührend von Buchen, welche resp. auf Kalkstein, Gyps und Sandstein gewachsen waren, enthielten nach Henneberg [1]):

	Kalk	Gyps	Sandstein
Kohlensaures Kali	6,7	14,6	4,7
" " Natron	11,0		3,2
Schwefelsaures Kali	4,4	3,4	23,3
Chlornatrium	0,7	Spr.	5,0
Löslicha Salze	22,8	18,0	36,2
Kohlensauren Kalk	27,4	30,9	25,1
Magnesia	17,7	12,2	12,6
Phosphorsaure Salze	15,6	9,7	10,9
Kieselsäure	16,9	28,7	12,4
Unlösl. Bestandtheile	77,6	81,5	60,0

Äscher. Statt der reinen Holzasche benutzt man auch wohl auf Silberhütten, weniger in Münzwerkstätten, die von den Seifensiedern erhaltenen Aschenrückstände, welche von diesen vor dem Auslaugen mit Ätzkalk vermengt sind. Namentlich wählen die Hütten dann solche Asche, welche bereits einmal im Treibofen als Heerd gedient hat und noch frei von Bleiglätte geblieben ist, weil diese allen Kohlengehalt verloren zu haben pflegt.

[1]) Otto-Grahams ausführl. Lehrbuch der Chemie 1853. II. Bd. 2. Abth. p. 126.

Herth [1]) fand eine Seifensiederasche aus Heilbronn zusammengesetzt aus:

In Wasser löslichen Theilen:	
Kali	0,056
Natron	0,648
Chlornatrium	0,151
Kohlensaure Erden	0,724
Kieselsäure u. organische Substanzen	0,359
	1,938
In Salzsäure unlösliche Theile	= 29,003

In Salzsäure löslichen Theilen:	
Kali	0,188
Natron	0,279
Schwefelsäure	0,456
Phosphorsäure	1,144
Eisenoxyd	2,186
Thonerde	3,075
Kalk	29,511
Magnesia	5,656
Kohlensäure	22,666
Kohle	4,570
	69,731

(Diese ausgedehnten Angaben werden noch in dem spätern Abschnitte über die dokimastische Untersuchung der Brennmaterialien von Nutzen sein.)

Gemenge von Holz- und Knochenasche.

Man wendet sowohl die Knochenasche als auch die Holzasche, jede für sich allein, oder auch in verschiedenen, abweichenden Verhältnissen mit einander gemengt zu den Capellen an. Aus beiden Materialien stehen am leichtesten gute Capellen zu erzielen. Holzasche ist ein schlechterer Wärmeleiter als Knochenasche, und kühlen daher Capellen aus ersterer nicht so schnell ab als aus letzterer gefertigte. Man hat jedoch auch noch andere Substanzen als Capellenmasse benutzt, namentlich Kalkmergel, gebrannten Kalk und Thon; die letzten beiden Körper jedoch nie allein, sondern stets mit Knochenasche oder Holzasche gemengt. Der Kalkmergel ist theils für sich, theils mit Holzasche oder Knochenasche vermengt benutzt. Man hat auch wohl ein Gemenge von Schwerspath und Thon zu den Capellen in Vorschlag gebracht.

Mergel.

Aus diesen Substanzen geformte Capellen können nun wohl völlig gut und untadelhaft gerathen; im Allgemeinen aber erhalten die Capellen durch einen grossen Zusatz von Mergel und Thon beim Abwärmen und Gebrauche leicht Risse und werden zu dicht und fest. Ein grosser Zusatz von Kalk dagegen macht

[1]) Erdmann, J. f. pr. Chemie LXIII. 51.

sie leicht zu locker, so dass ein grösserer Silberverlust beim Abtreiben entsteht.

Anfertigung der Capellen.

Welche Masse man auch für die Capellen wählen mag, so gibt man doch stets der halbkugelförmigen Vertiefung derselben, welche zur Aufnahme der Bleilegierung bestimmt ist, sogleich bei der Anfertigung eine Lage von sehr feiner Knochenasche, von der oben erwähnten Kläre, als Überzug. Dieser Überzug haftet am festesten, wenn die Capellenmasse aus Knochen- oder Holzasche besteht und blättert sich am leichtesten von Mergel und Thon ab, wodurch dann die Capelle unbrauchbar wird. Nur wenn die Capellen aus Knochenasche allein gefertigt werden und solche schon äusserst zart ist, könnte man das Weglassen dieses Überzugs vielleicht gestatten und sich mit einem leichten Aufstäuben trockner Knochenasche begnügen. Zweck dieses Überzuges ist, in gewisser Art wie ein Filter zu wirken.

Für die Anfertigung der Capellen wird die Knochenasche oder das sonstige Material ganz gleichmässig so weit mit Wasser angefeuchtet, dass es zwar zusammenbackt, aber die Hand nicht feucht macht. Die Capelle erhält ihre Gestalt durch eine aus 2 Theilen bestehende Form Taf. III. Fig 60, welche gewöhnlich aus Messing gearbeitet und sehr glatt abgedrehet ist. Den einen Theil dieser Form, die Nonne, e o g c d h r f zeigt die Fig. 60 im Durchschnitt. Es ist ein cylindrischer oder konischer Ring, dessen oberer innerer Durchmesser o r um etwas grösser ist, als der untere c d. Der zweite Theil der Form, der Mönch, besteht zunächst in einer Scheibe o a b r, welche an der unteren Seite mit einer halbkugelförmigen Erhöhung versehen ist; nach der andern Seite verläuft die Scheibe in einen Stiel, dessen Kopf s oben glatt und Schläge eines Hammers zu empfangen bestimmt ist. Werden Nonne und Mönch zusammen auf eine ebene Unterlage gestellt, so bleibt zwischen ihnen ein leerer Raum a c d b, welcher genau die Gestalt hat, welche die Capelle erhalten soll. Die Scheibe hat einen oberen grösseren Durchmesser o r und einen unteren kleineren a b, wodurch verhindert wird, dass sie tiefer in die Nonne eingedrückt werden kann, als die Zeichnung angibt.

Die Nonne wird auf eine solide ebene Unterlage ge-

stellt, auf welche man vorher etwas trockene Capellenmasse gestreut hat, und durch einen leichten Druck des Daumens mit dem Materiale für die Capellen angefüllt. Man streicht sodann, über ihren Rand e f mit einem Messer hinfahrend, alles Überflüssige glatt weg. Jetzt trägt man auf die Oberfläche die Kläre zur Bildung des Ueberzuges in genügend starker Lage auf. Die Kläre darf entweder gar nicht, oder nur unbedeutend feucht sein, weil sich sonst der Mönch nicht wieder ablösen würde, ohne eine beschädigte oder weniger glatte Oberfläche zurückzulassen. Hierauf stellt man den Mönch genau senkrecht so in die Mitte auf die Nonne, dass beider Axen zusammenfallen, und treibt ihn durch senkrecht auf den Kopf s desselben geführte nicht zu starke Schläge mit einem hölzernen Hammer bis zu der angegebenen Grenze ein. Nachdem behutsam, durch eine drehende Bewegung, der Mönch wieder weggehoben ist, dreht man auch die Nonne etwas auf ihrer Unterlage, um von letzterer die Capellenmasse leicht abzulösen, hebt die Nonne in die Höhe, und schiebt dann durch einen leichten Fingerdruck die Capelle aus ihr hervor. Nur bei sehr grossen Capellen wird es nöthig, der Nonne ein bewegliches messingenes Bodenstück zu geben, welches dann unten in ihre Öffnung passt, und mit der fertigen Capelle zugleich hervorgedrückt wird. Sind Mönch und Nonne feucht geworden, so werden sie vor einem weiteren Gebrauche abgetrocknet.

Ausser durch die Feinheit des Korns, hat man durch ein geringeres oder stärkeres Anfeuchten der Masse, durch mehr oder minder festes Eindrücken derselben beim Einfüllen in die Nonne, sowie durch die Art der Hammerschläge und die Grösse des Abstandes von o und a, (= r und b), den Grad der Porosität der Capellen in der Gewalt. Zu poröse Capellen zerbröckeln, wenn sie nach dem Trocknen mit der Kluft &c. gehandhabt werden, zu feste dagegen lassen sich dann nicht gut mehr mit den Fingern zerdrücken.

Die Herstellung gleichförmiger Capellen wird sehr erleichtert, wenn man den Mönch nicht mit dem Hammer, sondern durch eine maschinelle Vorrichtung eintreibt. Hierzu kann sehr zweckmässig ein für Münzanlagen schon unbrauchbar gewordener

Durchschnitt für kleinere Münzstücke dienen. Man ist dann sicher, den Mönch stets genau senkrecht in die Mitte der Nonne und mit gleichmässigem Drucke einzutreiben.

Der angehende Probierer darf um so weniger versäumen, sich praktisch genau über die Anfertigung der Capellen zu instruieren, weil es nicht möglich ist, ohne völlig gute Capellen eine richtige Gold- oder Silberprobe auf trocknem Wege anzufertigen.

Man muss mit so vielen Formen von verschiedener Grösse versehen sein, als man Capellen von verschiedener Capacität bedarf.

Auf den Freiberger Hütten haben die Erzcapellen bei Anwendung von 8—25 Probiercentnern Kornblei zum Ansieden $1^7/_{16}''$ oberen ganzen und $^{15}/_{16}$—$1''$ oberen lichten Durchmesser, $^3/_4''$ ganze Höhe und $^6/_{16}$—$^7/_{16}''$ Vertiefung. Die Capellenmasse besteht aus 3 Vol. Äscher, 1 Vol. schon gebrauchter Capellenmasse, $^1/_2$ Vol. Kalk und $^1/_{10}$ Vol. Knochenmehl. — Die Feincapellen sind kleiner als die Erzcapellen und bestehen halb aus Äscher, halb aus Knochenmehl. Sie haben $1^1/_{16}''$ oberen ganzen und $^3/_4''$ lichten Durchmesser, $^3/_4''$ unteren Durchmesser und $^9/_{16}''$ Höhe. Zum Probieren des Amalgamiersilbers, welches zum Abtreiben viel Blei bedarf, nimmt man grössere Capellen von $1^1/_8''$ oberem ganzem und $^7/_8''$ lichtem Durchmesser, $^{13}/_{16}''$ unterem Durchmesser, $^1/_2$—$^9/_{16}''$ Höhe und $^1/_4''$ Vertiefung. Für Werkblei wendet man noch grössere Capellen an von $2''$ oberem ganzem und $1^1/_2''$ lichtem Durchmesser, $1^9/_{16}''$ unterem Durchmesser, $^6/_{16}''$ Höhe und $^{11}/_{16}''$ Tiefe.

Auf den Oberharzer Hütten kommen folgende ganz aus Beinasche bestehende Capellensorten zur Verwendung: grosse Capellen für gewöhnlich mit 8 Centnern Kornblei angesottene Erze von $1^1/_2''$ oberem ganzen und $1^1/_{12}''$ lichtem Durchmesser, $1^1/_4''$ unterem Durchmesser, $^3/_4''$ Höhe und $5'''$ Vertiefung; kleine Capellen zum Abtreiben der bei der Pottaschenprobe erhaltenen Bleikörner unter 90 Pfd. Gewicht mit $1''$ oberem ganzem und $7^1/_2'''$ lichtem Durchmesser, $10'''$ unterem Durchmesser, $^1/_2''$ Höhe und $^1/_4''$ Tiefe; Münzcapellen, von $13'''$ ganzem oberem Durch-

messer und 10‴ lichtem Durchmesser, 11‴ unterem Durchmesser, 7‴ Höhe und 4‴ Tiefe.

Zu Capellen für Silberfeinproben nimmt man wohl ½ Buchen- und ½ Beinasche; zu den Capellen für Goldproben 2 Theile rein ausgelaugte Buchenholzasche und 1 Theil nicht zu fein pulverisierte Beinasche, welche in der Spur mit Kläre ausgefüttert ist. Solche Capellen haben den Vorzug vor den reinen Beinaschencapellen, dass sie weit mehr Hitze in sich aufnehmen und daher weit leichter und auf einem kälteren Standpunkt das Werk im Treiben erhalten, auch dass sie beim Silber meistens einen reicheren Gehalt liefern.

Damit die Capellen die gehörige Festigkeit nach dem Trocknen besitzen, dürfen sie ihr Wasser nur langsam verlieren. Sie werden daher gewöhnlich auf Brettern pyramidal über einander gereiht, in einem warmen Zimmer nur nach und nach dem Stubenofen genähert und in dessen Nähe, im Sommer an sonst einem warmen Ort aufgestellt. Sie müssen so langsam getrocknet werden, dass sie erst nach einigen Wochen völlig alle Feuchtigkeit verloren haben. Letzteres muss erreicht sein, bevor man sie in den Probierofen bringt. Zum Anwärmen, ehe sie wirklich unter die Muffel gestellt werden, dienen wohl die Bleche p p Fig. 18.

Capellen, welche noch merklich viel an hygrometrischer Feuchtigkeit enthalten, bersten entweder, wenn man sie unter die Muffel bringt, oder werden durch das rasch verdampfende Wasser porös.

Der Durchmesser der Capellen ist grösser als ihre Höhe zu wählen, da flache Spuren den Luftzutritt zu der Legierung befördern. Die Grösse der Capellen muss der Menge der zu cupellierenden Legierung entsprechen. Gute Capellen können zwar mehr als ein ihnen gleiches Gewicht Glätte einsaugen, doch setzt man nicht gern mehr als ein gleiches Gewicht Blei auf. Sollte man in einzelnen Fällen während des Abtreibens, oder schon früher voraussehen, dass die Capelle nicht gut alle Glätte fasst, so dreht man eine Capelle im Ofen um und setzt die, welche die Legierung enthält, auf die erstere.

Capellen, welche geglühet und wieder kalt geworden sind, ohne benutzt zu sein, sind gewöhnlich dadurch unbrauchbar geworden, indem sie in ihrer ganzen Masse zu sehr aufgelockert sind.

§. 9. Thongefässe.

Für sie gilt als Regel:

Eigenschaften.

1. dass sie für den Process, zu dem sie benutzt werden sollen, eine völlig genügende Feuerbeständigkeit haben müssen, d. h. dass sie weder durch die erforderliche Hitze, noch durch das Probiergut und die angewandten Flussmittel und Zuschläge zerstört werden oder auch nur so weit leiden, dass sie eine bequeme und richtige Ausführung der Proben hindern.

2. Müssen sie für die beabsichtigte Arbeit die angemessenste und bequemste Grösse und Form haben. Letztere liegt zum Theil in der Willkür und Ansicht des Probierers; fehlerhaft ist es jedoch, grössere Gefässe zu einer Operation zu wählen, als sie wirklich erfordert.

Zusammensetzung feuerfester Thone.

Die Haltbarkeit der Thongefässe im Feuer hängt ausser von der Art der Anfertigung derselben und der zweckmässigen Behandlung während der Operation selbst vorzugsweise von der chemischen Zusammensetzung des Thons ab, aus dem sie hergestellt sind.

Weniger feuerfeste Thone enthalten gewöhnlich grössere Mengen Mangan- und Eisenoxyd, auch bis zu mehreren Procenten Kalkerde oder Talkerde und ausserdem nicht selten eine geringe Menge Kali oder Natron. Von Bitumen ist selten ein Thon ganz frei.

Als Beispiel der Zusammensetzung sehr feuerfeste Tiegel liefernder Thone hier einige Analysen:

	Kieselerde	Thonerde	Magnesia	Kalkerde	Eisenoxyd	Alkalien	Wasser	Organ. Snbst.	Kohle.
1	63,7	20,7			4,0		10,3		
2	46,1	38,8					12,8		1,5
3	45,25	28,77		0,47	7,[illegible]2		17,34		
4	69,993	19,050			2,702		6,800		
5	42,0	40,9	0,1	1,3	Spr.		14,7		
6	51,10	31,35	1,54	1,46	4,63		10,47		
7	47,55	29,50	0,71	1,34	9,13		12,01		
8	48,55	30,25	1,91	1,66	4,06		10,67		
9	51,10	30,40	Spr.	1,76	4,91		12,29		
10	71,28	17,75	2,30	2,43			6,94		
11	83,29	8,10	2,99		1,88		3,64		
12	69,26	17,90	1,30		2,97		7,58		
13	79,5	20,0	0,3		0,2				
14	54,63	40,27	1,03	1,53	2,67				
15	47,98	46,94		2,32	2,94				
16	46,5	34,9			3,0		15,2		
17	47,50	34,37	1,00	0,50	1,24	Spr.	14,43		
18	42,4	57,6			0,7				
19	43,30	33,56		2,59			16,44		
20	43,65	35,93		0,88	1,00		18,00		
21	45,79	28,10		2,00	6,55		17,00		
22	42,4	57,6			0,7				
23	41,2	14,7	1,0		8,2		1,0		33,9
24	59,01	24,26	0,72	1,32	4,04	1,20	10,24		
25	74,06	14,66	1,03	1,38	2,56	3,00	3,74		
26	68,85	18,75	1,14	1,18	3,35	3,22	3,63		
27	71,74	14,78	0,90	0,46	3,08	3,80	2,52		

1. Thon von Stourbridge nach Berthier, dient vorzugsweise zu den Tiegeln der Gussstahlfabrikation in England. Berthier fand einen englischen Tiegel zusammengesetzt aus 71,0 Kieselerde, 23,0 Thonerde und 4,0 Eisenoxyd.

2—4. Thon ebendaher nach Le Play, Salvetat und Heeren.

5. Thon von Stannington nach Le Play, dient ebenfalls zu Tiegeln für Gussstahlfabrikation, ist jedoch weniger feuerbeständig als Nr. 1.

6—12. Feuerfester Thon aus der Umgegend von Newcastle-on-Tyne nach Richardson.

13. Mittlere Zusammensetzung aller verschiedenen, bei den Waleser Hüttenprocessen benutzten feuerfesten Thone nach Le Play.

14—15. Feuerfester englischer Stein Nr. 14, die darin enthaltene Chamotte Nr. 15 nach Frosenius.

16. Thon von Almerode in Hessen nach Berthier, dient zur Fabrikation der bekannten Hessischen Tiegel, indem er mit ½—¼ seines Gewichtes feinem scharfkantigem Quarzsand

gemengt wird. Ein Hessischer Tiegel bestand nach Berthier aus 70,9 Kieselerde, 24,8 Thonerde und 3,8 Eisenoxyd.

17. Ebendaher nach Salvetat.

18. Thon von Passau in Baiern nach Berthier. 3—4 Theile des Graphits Nr. 23 und 1 Theil dieses Thones werden zu Graphittiegeln verarbeitet.

19—22. Thon ebendaher nach Forchhammer, Fuchs, Salvetat und Leschen.

23. Graphit von Passau nach Berthier. Das untersuchte Stück war schwach geglüht.

24. Feuerfester Thon von Schöningen bei Uslar im Hannoverschen nach Streng. 9 Theile roher Thon mit 14 Theilen ungebranntem Thon und 6 Theilen Holzkohlen geben das Material für Gussstahlschmelztiegel.

25—27. Thon vom Kahlenberg bei Clausthal auf dem Oberharze nach Streng. Dient mit 4—5 Volumtheilen Quarz vermengt als Gestellmasse für Eisenhohöfen. Becker fand denselben zusammengesetzt aus 95,0 kieselsaurer Thonerde, 1,0 kohlensaurer Kalk- und Talkerde, 1,3 kohlensaurem Eisen- und Manganoxydul und 2,4 Wasser.

Die chemische Zusammensetzung des Thons bedingt die Höhe der Temperatur, welcher ein Thongefäss, ohne dass es weich wird, ausgesetzt werden kann. Der Widerstand, welchen das Gefäss plötzlichen Temperaturveränderungen entgegensetzt, hängt jedoch noch wesentlich davon ab, ob es dichter oder poröser gearbeitet und bei der Fabrikation mehr oder weniger stark gebrannt ist. Der Widerstand, welchen es einem Durchfressen von Bleiglätte und alkalischen Flussmitteln leistet, hängt sowohl von der Zusammensetzung als der Porosität ab, je mehr Kieselerde es enthält und je lockerer es gearbeitet ist, um so leichter wird es bei übrigens gleichen Umständen (gleicher Stärke der Wände &c.) durchfressen werden. Von der Porosität hängt noch wesentlich der Grad der Undurchdringlichkeit für Flüssigkeiten und Gasarten ab. Nicht an jedes Thongefäss werden dieselben Anforderungen gemacht; sehr häufig genügt es, wenn es nur eine oder mehrere der bezeichneten Eigenschaften, wenn auch auf Kosten der übrigen, in hohem Grade besitzt. Ob eine bestimmte Thonsorte zu einem bestimmten Probierge-

fässe passend ist, lässt sich mitunter zwar schon im Voraus beurtheilen, wird aber am einfachsten und sichersten durch einen directen Versuch entschieden.

In Bezug auf die Form unterscheidet man im Allgemeinen:

Verschiedene Arten Thongefässe.

1. Röst-, Ansiede- und Spleissscherben,
2. Tiegel und Tuten,
3. Muffeln und Muffelböden, Thonsteine &c.
4. Retorten und Röhren.

Scherben.

1. Die Röst- und Ansiedescherben haben eine den Capellen sehr ähnliche Gestalt, aber gewöhnlich grössere Dimensionen. Man gibt ihnen meist einen Durchmesser von $1\frac{1}{2}$—4″.

In Freiberg gibt man den Röstscherben (Taf. III. Fig. 61) $2\frac{1}{2}$″ Durchmesser bei $1\frac{1}{8}$″ Höhe, den Ansiedescherben $2\frac{3}{8}$″ ganzen und $1\frac{15}{16}$″ lichten Durchmesser, $\frac{11}{16}$″ Tiefe, 1′ ganze Höhe, $1\frac{5}{16}$″ unteren Durchmesser und $\frac{5}{16}$″ Bodendicke. — Die Oberharzer Ansiedescherben haben 2″ 2‴ oberen ganzen und 1″ 10‴ oberen lichten Durchmesser, 10‴ Höhe und $\frac{1}{2}$″ Vertiefung. (Taf. III. Fig. 63.)

Im Mansfeldischen bedient man sich Röstscherben von der Figur 62 Taf. III.

Die Oberfläche des Kugelsegments muss bei allen Scherben sehr glatt und dicht sein. Sollen die Scherben blos zum Rösten benutzt werden, so braucht der Thon nicht besonders feuerfest zu sein, aber das Gefäss muss raschen Temperaturwechsel, ohne Risse zu bekommen, gut ertragen. Sollen die Scherben zum Ansieden benutzt werden, so muss der Thon möglichst von Kieselerde frei sein und das Gefäss bei starken Wänden sehr dicht gearbeitet werden. Man gibt diesen Scherben im Boden den gezeichneten Absatz, um sie bequemer mit der Gabelkluft handhaben zu können. — Schneidet man von einem kleinen Röst- oder Ansiedescherben die Seitenwand nach der Linie a b Fig. 63 Taf. III. weg — die beiden Durchschnitte A und B sind nach Ebenen gezeichnet, welche rechtwinklich auf einander stehen — so hat man dadurch einen Spleiss- oder Gaarscherben. In einem solchen kann man leichter und bei freierem Luftzutritt die flüssige Masse beobachten; man hat

dergleichen bis zu nur 1″ Durchmesser, auch ist wohl an zwei gegenüberstehenden Seiten ein Abschnitt gemacht.

In Freiberg wendet man entweder besonders geformte, flache Gaarscherben (Taf. III. Fig. 64) von 2″ Durchmesser an oder bedient sich der Wände der Probiertuten (Taf. III. Fig. 67), indem man aus einer Tute zwei Gaarscherben dadurch fertigt, dass man erstere auf dem Ambos mit der schmalen Bahn des Hammers zuerst behutsam auf den oberen dünneren Theil klopft, bis die Tute einen Riss bekommen hat. Dann klopft man auch auf den unteren stärkeren Theil so lange, bis der Bauch der Tute sich in zwei Hälften getheilt hat. Mittelst einer Kneifzange gibt man jeder dieser Hälften noch eine passende Form (Taf III. Fig. 65). Auf den Oberharzer Hütten verwendet man die Ansiedescherben auch als Gaarscherben (Taf. III. Fig. 63).

Tiegel oder Tuten.

2. Den Tiegeln hat man oft eine mannigfach abgeänderte Form gegeben. Mitunter gibt man denen, welche für hohe Temperaturen bestimmt sind, etwas stärkere Wände; letztere sind an den Stellen am stärksten anzufertigen, welche am längsten mit dem Schmelzgute in Berührung bleiben. Man muss im Laboratorio mit Tiegeln von verschiedener Grösse versehen sein.

Bleitiegel.

Taf. III. Fig. 66. gibt den Durchschnitt eines Tiegels, welcher am Harz gewöhnlich zu den Bleiproben verwendet wird. Stellt man die Bleiprobe mit 1 Ctr. des Probierguts an, so hat der Tiegel a einen oberen Durchmesser von fast 1½″ Kahlenberger Mass und eine Tiefe von etwa 1½″; werden 2 Probiercentner zu einer Probe eingewogen, oder Kohlenstaub, Borax &c. zur Beschickung gegeben, so beträgt die obere Tiegelöffnung b 1¾″ und die Tiefe reichlich 2″. Tiegel, aus denen ihr Inhalt flüssig ausgegossen werden soll, versieht man mit einem Ausguss oder gibt ihnen die Gestalt einer dreiseitigen abgestumpften Pyramide.

In Freiberg wendet man für Kupfer-, Blei-, Nickelproben u. dgl. Probiertuten (Taf. III. Fig. 67) von 4½″ Höhe an. Der innere Raum ist 3⅜″ hoch und in der Mitte 1⅞″ weit und die Mündung hat 1¼″ Durchmesser. Die Wandstärke beträgt oben $\frac{1}{10}$″, unten ⅛—¼″. Als Deckel dient der Fuss einer schon gebrauchten Tute. Die Tiegel werden auf der Drehscheibe nach einer Chablone aus freier Hand gedreht. — Auf französischen

und englischen Hütten wendet man zu Bleiproben auch wohl schmiedeeiserne Tiegel von der Gestalt der Eisentuten an.

Tiegel, welche auf den Rost eines Zugofens oder in die Probieresse gestellt werden sollen, setzt man auf einen feuerfesten Untersatz (Käse) oder man lässt noch besser kleinere Tiegel mit einem Fusse sogleich bei der Anfertigung versehen. Taf. III. Fig. 68 und 69 zeigen zwei dergleichen Sorten. Tiegel von der Form Fig. 67, 68 und 69 nennt man Tuten, oder wenn sie vorzugsweise für die Kupferproben dienen, auch wohl Kupfertuten. Diese Tuten sind für solche Schmelzungen, bei denen die Masse stark aufschäumt, besonders deshalb zu empfehlen, weil die Form ihrer Wände ein Hängenbleiben der halbgeschmolzenen Masse an ihnen verhindert und diese in die Mitte des Tiegels zurückfällt; sie werden durch den Deckel a oder mittelst eines abgeschlagenen Fusses verschlossen. Fig. 69 zeigt einen Tiegel mit Fuss, a im Aufriss, b im Durchschnitt; man nennt sie Kelchtuten, oder, da sie vorzugsweise zur Untersuchung der Eisensteine benutzt werden, auch wohl Eisensteinstuten.

Kupfertuten.

Eisensteinstuten.

In der Bergwerkschule zu Fahlun setzt man in einen verjüngten Sefströmschen Gebläseofen (pag. 49) 6 Eisentuten (Taf. III. Fig. 70) von 1½" Hannov. Höhe. Sie fassen 1 Gramm Eisenstein; a Schmelztiegel, b Kohlenausfütterung, c Kohlendeckel. Auf englischen Hüttenwerken sind Eisentuten von der Form Fig. 71 Taf III. in Anwendung.

Die Eisensteinstuten sind mit einem Kohlentiegel vorgerichtet. Hierzu wird sehr fein gesiebtes Holzkohlenpulver mit Wasser angefeuchtet, in welchem man etwas weissen eisenfreien und feuerfesten Thon angerührt hat. Zu dem Kohlenpulver wählt man gute Holzkohlen aus, die ausserdem völlig trocken sind, weil sie sich feucht schlecht pulvern lassen. Ist der Thon nicht sehr fett, so ist es besser, man mengt etwas fein gepulverten Thon trocken mit dem Kohlenpulver und feuchtet dann erst die Mengung an, der man nun Zeit lässt, damit sich bei öfterem Durcharbeiten der Thon völlig aufweicht. Einige Probierer bringen auch Gummi arabic. oder Tischlerleim statt des Thons in Anwendung oder nehmen nur Wasser und benutzen den

Kohlentiegel noch feucht. Gummi arabic. ist besser als Thonwasser. Die Anfeuchtung des Gemenges geschieht nicht stärker als bei der Capellenmasse. Mit dem so vorgerichteten Kohlenpulver werden die Tiegel gefüllt und solches mit den Händen festgedrückt. Mit einem Mönch (vergl. Fig. 60), jedoch statt des Kugelabschnitts von der Form eines Kegels o Fig. 69, wird bei drehender Bewegung desselben eine tiegelförmige Vertiefung in die Mitte der Kohle r r eingedrückt, deren Wände sehr glatt gerathen müssen. Man hat Mönche von verschiedener Grösse, um je nach dem Volum des Schmelzgutes grössere und kleinere Tiegelspuren anfertigen zu können. Vor dem Gebrauche werden die so hergestellten Kohlentiegel in ähnlicher Art wie die Capellen ausgetrocknet, nur braucht man weniger ängstlich dabei zu verfahren. Der Thonzusatz muss in so starkem Verhältnisse, etwa 2—3 Volumprocente, und die Kohlenmasse so fest eingedrückt sein, dass die Kohlenwände nach dem Trocknen guten Zusammenhang behalten und die Spur glatt bleibt.

Umständlicher ist die Anfertigung der Kohlentiegel, wenn man ein gutes festes Kohlenstück so vorrichtet, dass es in den Tiegel einpasst, und nun mit einem Messer oder Kohlenbohrer den Raum für das Schmelzgut, die Spur, aushöhlt. Um solche Kohlentiegel noch ziemlich schnell zu verfertigen, bedarf man nach Sefström zweier Instrumente, eines Reibeisens zum Formen der äussern Begränzung des Kohlenstücks und eines Bohrers zum Aushöhlen der Tiegelspur. Das Reibeisen verfertigt Sefström, indem er ein Holzstück drehen lässt, welches genau die Grösse und Gestalt hat, dass es das Innere des zu benutzenden Thontiegels ausfüllt; auf dieses Holzstück wird eine dicht anschliessende Kappe von verzinntem Eisenblech geschoben und nachdem sie gut befestigt ist mit einem 3seitigen Meissel symmetrisch eine Menge Löcher in dieselbe gestossen. Nun wird das Holzstück fortgebohrt, das Reibeisen A Taf. III. Fig. 72 mit einer Handhabe B versehen und mittelst dieser an die Axe einer Kurbel C befestigt. Mit Hülfe dieses, durch die Kurbel in Umdrehung versetzten Reibeisens, lässt sich nun die Aussenseite des Kohlentiegels, indem man das Kohlenstück nach und nach in das Reibeisen einschiebt, mit Leichtigkeit formen. Man

nimmt übrigens eine dichte Kohle und schneidet sie vorher ein wenig zu. Zum Aushöhlen der Kohlentiegelspur bedient man sich erstlich eines gewöhnlichen Bohrers und darauf eines grösseren, der sich in eine Halbkugel verläuft und sowohl hier, wie an der Seite mit zugeschärften Furchen versehen ist. Man sieht diesen Bohrer in Fig. 73 und im Querschnitte in Fig. 74. Beim Bohren wird er übrigens auf die Axe der Kurbel C gesetzt, welche man zum Umdrehen des Reibeisens gebraucht hat. Vortheile gewährt diese umständliche Anfertigung für die gewöhnlichen Fälle nicht; doch muss man sie dann wählen, wenn eine pulverförmige Masse, welche nicht schmilzt, geglüht und nachher gewogen werden soll, oder auch, wenn man jede Wirkung des mit dem Kohlenstaube gemengten Thons auf das Schmelzgut beseitigen will.

Zubereitung des Thones.

Der Thon wird entweder, wie es gewöhnlich von den Töpfern geschieht, durch mehrmaliges Aufballen und Abschneiden mit dem Thonmesser von allen fremdartigen Einmengungen befreit, oder er wird abgeschlämmt, wobei man ihn durch ein Metalldrahtsieb laufen lassen kann, welches die gröberen, namentlich quarzigen Theile zurückhält. Wird der Thon geschlämmt, so wird er nach dem Absetzen getrocknet. Der Thon wird nach dieser Vorbereitung entweder für sich verarbeitet oder zuvor — und zwar am besten im getrockneten und gepulverten Zustande — mit einem Zusatze genau vermengt, angefeuchtet und wiederholt durchgearbeitet. Dieser Zusatz ist nicht stets gleich. Um beim Trocknen und Brennen ein Aufreissen und später beim Gebrauche bei schnellem Temperaturwechsel ein Springen der Gefässe zu vermeiden, ist es bei vielen Thonsorten erforderlich und selten unnütz, den Thon bis etwa $\frac{1}{3}$ dem Volum nach mit bereits hart gebranntem und wieder gepulvertem Thone, oder schon gebrauchten Gefässstücken, wenn diese frei von fremden anhaftenden Stoffen geblieben sind, zu vermengen. Je plastischer die Thonsorte ist, um so mehr lässt sich von gebrannter Masse zusetzen.

Ein Zusatz von Quarz ist oft für die Gefässe zu empfehlen, welche hohe Hitzegrade ertragen sollen; z. B. Tiegel, in denen ein Kohlentiegel hergerichtet werden soll, Muffeln, feuerfeste

Thonsteine &c. — Kommen jedoch die Gefässwände in unmittelbare Berührung mit Bleiglätte oder alkalischen Flussmitteln, so ist Quarzsand unbedingt schädlich, weil er das Durchfressen befördert.

Graphittiegel.

Graphittiegel oder Tiegel, bei denen man den Graphitzusatz durch Kohlen- oder Cokespulver ersetzt hat, können nur dann benutzt werden, wenn Kohle auf die beabsichtigte Operation keinen nachtheiligen Einfluss ausübt. Beide Sorten werden jedoch nur wenig verwendet; die Graphittiegel sind zum gewöhnlichen Gebrauche zu theuer und die zweiten werden durch das Wegbrennen der Kohle und Cokes leicht zu porös und locker.

Erhält der Thon einen Zusatz, so ist es gut, die angefeuchtete Mengung Tage-, selbst Wochenlang zwischen jeder neuen Durcharbeitung liegen zu lassen, weil sie hierdurch an Gleichförmigkeit und Bildsamkeit gewinnt.

Anfertigung der Tiegel.

Die Scherben und kleinen Tiegelsorten werden fast stets auf ähnliche Art mit Mönch und Nonne gefertigt, wie die Capellen (Taf. IV. Fig. 75); a harthölzerner Mönch mit Leitstift b; c Nonne aus Messing; d hölzerner Untersatz mit dem Eisenplättchen e, welches die nöthige Durchbohrung für den Leitstift enthält; f Luftlöcher. Nach dem Herausziehen des Mönchs wird die Öffnung im Boden des Tiegels mit Thon verstrichen. g Mönch von anderer Form.

Um ein Anhaften des Thons an die Form zu vermeiden, wird letztere schwach mit Öl bestrichen. Bei Tiegeln, namentlich bei grössern, ist die Nonne wohl durch einen senkrechten Schnitt durch ihre Axe in zwei Theile getrennt, die beim Schlagen oder Pressen der Tiegel durch einen oder mehrere Ringe zusammengehalten werden, auch ist wohl zur Unterlage ein festes Bodenstück vorhanden. Die grösseren Tiegel, so namentlich die Hessischen Tiegel und Tuten, wie auch die Passauer Tiegel und Retorten werden auf der Töpferscheibe gedrehet, obgleich sie in Formen geschlagen von mehr gleichmässiger Stärke ausfallen. Von den Retorten wird nur der Bauch auf der Scheibe gedreht und der enge Hals besonders geformt und angesetzt. Das

Schlagen der Tiegel verursacht mehr Kosten als das Drehen auf der Scheibe.

Wenig eingeführt ist das Verfahren: kleine Tiegel, Retorten, Röstscherben &c. auf die Art anzufertigen, dass man die zu einem dünnen Breie angerührte Thonmasse in eine Form von Gyps giesst, sie eine kurze Zeit darin stehen lässt und dann das Flüssige wieder abgiesst. An die Gypsform legt sich dadurch eine Thonkruste an, da die lockere Gypsform Wasser wegsaugt. Nach einiger Zeit wiederholt man das Eingiessen &c. des Thonbreies, bis die Gefässwände hinreichende Stärke erlangt haben. Nach einigem Trocknen wird die innere Gefässwand mit einem Mönch glatt gedrückt und die Gypsform zum Herausnehmen des Gefässes umgedreht oder geöffnet, wenn sie aus zwei Hälften besteht.

Muffeln.

3. Die Muffeln werden aus noch weichen geschnittenen oder geformten Thonblättern über einer hölzernen Form, welche die Gestalt der inneren Muffel hat, zusammengefügt und nach einigem Trocknen die Seitenöffnungen eingeschnitten, auch, wenn die Muffel Zusammenhalt gewonnen hat, die hölzerne Form weggezogen. Die Thonsteine &c. erhalten ihre Formen in hölzernen Chablonen oder Rahmen, deren Theile einzeln vom Thonsteine weggenommen werden können, wenn man die Keile, durch welche sie zusammengehalten werden, entfernt hat.

Für Münzproben sind Öfen mit eisernen Muffeln ohne Einschnitt den thönernen vorzuziehen. Erstere leiten die Wärme besser, glühen gleichmässiger und man hat dabei auf eine gute Vertheilung des Feuers um die Muffel weniger zu achten. Die Kapellen können deshalb in solchen Öfen ganz vorn an der Muffelmündung treibend erhalten und der Luftwirkung viel gleichmässiger ausgesetzt werden.

Retorten und Röhren.

4. An die Retorten (Taf. II. Fig. 36. K) und Röhren macht man gewöhnlich noch die besondere Anforderung, dass sie undurchdringlich für wässerige Flüssigkeiten und Gasarten sind; eine Bedingung, auf welche man bei den Tiegeln und übrigen Thongefässen nicht zu bestehen braucht. Diese Eigenschaft lässt sich gewöhnlich nur auf Kosten der übrigen erreichen. Die bekannten Kolben und Retorten von Waldenburg in

Sachsen werden aus einem nicht höchst feuerfesten Thone bei einem sehr starken Zusatze von Flusssand angefertigt und in so hoher Temperatur gebrannt, dass der Bruch der Gefässe eine beginnende Verglasung zeigt. Sie ertragen keinen schnellen Temperaturwechsel, halten aber bei vorsichtiger Behandlung eine für viele Proben genügende Hitze völlig gut aus.

Muss man poröse Retorten benutzen, so kann man solche vorher durch Aufschmelzen eines Glasflusses undurchdringlich für Gasarten machen. Dieser Glasfluss wird mit Wasser zu einem steifen Breie angerührt und von aussen in dünner Lage auf die Retorte aufgetragen. Nach dem Trocknen desselben werden die Retorten, um ihn zu schmelzen, besonders geglüht, denn da der Glasfluss erst in der Hitze schmilzt, so würden, wenn man die Operation und das Anschmelzen gleichzeitig vornehmen wollte, bevor der Glasfluss geschmolzen ist, dennoch Gasarten entweichen können. Als Glasfluss kann man Borax allein, oder besser denselben mit grösseren Mengen Glas oder Lehm (oder Lehm und Kochsalz) versetzt anwenden.

Behandlung der Thongefässe.

Alle Thongefässe müssen nach der Anfertigung anfänglich im Schatten oder in gelinder Stubenwärme abtrocknen, später werden sie in der Sonne oder in stärkerer Wärme völlig ausgetrocknet. Tiegel, welche Graphit oder Cokes eingemengt enthalten, sind nun fertig zum Gebrauche, die übrigen Thongefässe werden in einem gut ziehenden Töpferofen hart gebrannt. Viele Thontiegel &c. würden zwar bei sehr langsam steigender Wärme auch ungebrannt benutzt werden können; theils aber sind diese Gefässe zu zerbrechlich, theils ist bei den dokimastischen Untersuchungen ein so langsames Anheitzen, wie es für Glashäfen, Tiegel zur Gussstahlfabrikation &c. in den betreffenden Hütten geschieht, gar nicht ausführbar.

Auf das beim Trocknen und Brennen der Gefässe eintretende Schwinden muss für die Bestimmung ihrer Grösse Rücksicht genommen werden. Es ist zur Ersparung an Material- und Feuerungskosten sehr gut, die Muffeln, Tiegel und Ansiedescherben in ein richtiges Dimensionsverhältnis unter sich zu bringen, damit wenn die Muffel besetzt wird, keine Räume in

derselben bleiben, welche leer stehen, weil sie zu klein sind, um noch einen Tiegel oder Ansiedescherben fassen zu können.

Im Laboratorio müssen die Thongefässe an einem trocknen Orte aufbewahrt werden, da angezogene Feuchtigkeit, z. B. aus feuchten Kellern, hinreichen kann, ein Springen der Gefässe bei etwas schnellem Anwärmen zu bewirken.

§. 10. Kohlen- und Cokescapellen.

Anwendung.

Capellen dieser Art werden zur Entfernung des bei manchen Arsenmetallen im Überschusse vorhandenen Arsens angewandt. Braucht die darauf zu behandelnde Probe nicht lange im Feuer zu stehen, so lassen sich Kohlencapellen (Taf. IV. Fig. 76) gut gebrauchen, welche dadurch erhalten werden, dass man eine von Rissen freie, gut ausgebrannte, möglichst dichte Holzkohle mittelst einer kleinen Säge und eines Messers in ein 1″ hohes und $1\frac{1}{2}$″ starkes Prisma verwandelt und auf einer der beiden ebenen Endflächen mittelst des Messers ein halbkugelförmiges Loch von $\frac{1}{2}$″ Tiefe ausschneidet.

Soll die Probe längere Zeit im Ofen bleiben, so muss man sich der schwerer zerstörbaren Cokescapellen bedienen, welche in nachstehender Weise angefertigt werden: Möglichst aschenarmer Coke wird zu sehr feinem Pulver zerrieben, dieses durch ein Haarsieb geschlagen und 4 Theile davon in 1 Theil Schwarzpech, welches über Feuer eben flüssig gemacht ist, unter stetem Umrühren mit einem Holzspatel nach und nach in solcher Menge eingetragen, bis eine steife Masse entstanden ist, die nichts mehr davon aufnimmt. Nach dem Erkalten reibt man die Masse zu Pulver, mengt das übrige Cokespulver darunter, lässt das Ganze mehrmals durch ein Haarsieb laufen und bringt das Siebfeine abermals bei erhöhter Temperatur zum Erweichen und schwachen Dampfen. In diesem Zustand schlägt man daraus in einer vorher erwärmten Capellenform aus Messing oder Eisen Capellen (Taf. IV. Fig. 77) von etwa $1\frac{1}{2}$″ oberem und $1\frac{1}{4}$″ unterem Durchmesser und 1″ Höhe. Sodann werden die Capellen in einem bedeckten Thontiegel, den man allmählich bis zum schwachen Glühen erhitzt, ausgeglüht, wobei das Bindemittel

verkohlt. Entweicht kein brennendes Gas mehr, so nimmt man den Tiegel aus dem Ofen, lässt ihn bedeckt erkalten und entleert ihn. Gute Cokescapellen sind blasenfrei und klingen. Haben sich darin Blasenräume gebildet, so sind sie unbrauchbar.

§. 11. Übrige Geräthschaften des Probierers.

Allgemeines. Es ist um so weniger nöthig, eine speciellere Beschreibung davon zu geben, da man solche zum Theil nur einmal gesehen zu haben braucht, um ihren Gebrauch zu kennen. Wo zu den einzelnen quantitativen Proben noch besondere Vorrichtungen nöthig werden, sind sie bei diesen Proben näher angegeben. Zu den gewöhnlichen Geräthschaften gehören vorzugsweise:

a. die Vorrichtungen zum Wegnehmen, Zerkleinen, Laminieren, Sieben &c. des Probierguts, als: Schöpflöffel, Meissel, Hohlmeissel, Bohrer, Reibschalen aus diversem Materiale, und zwar eine grössere gusseiserne Reibschale (Taf. IV. Fig. 78) von etwa 10″ Durchmesser nebst eiserner Reibkeule zum Feinreiben der Proben, eine kleinere Reibschale (Taf. IV. Fig. 79) von etwa 4″ Durchmesser, aus Gusseisen oder Messing gefertigt, zum Aufreiben der Röstproben &c., Reibschalen von Serpentin oder Porzellan zum Zusammenreiben der Beschickung &c., Stahlmörser nach Abich (Taf. IV. Fig. 80), bestehend aus einer gehärteten runden Stahlplatte a b mit einer 6 Millimeter betragenden cylindrischen Vertiefung, in welche ein hohler Cylinder d e von Eisen von 24 Millimeter Durchmesser und 21 Millimeter Höhe und in diesen wieder ein anderer massiver, 45 Millim. hoher und 18 Millim. starker Cylinder f von gehärtetem Stahl passt; Reibplatten von Gusseisen, Mörser mit Schliessdeckel, um ein Verstäuben und Verzetteln zu vermeiden, Ambos mit Hämmern &c. Der Ambos zum Aufschlagen der Scherben und Tiegel braucht nur gut geebnet zu sein; der Ambos dagegen zum Laminieren, z. B. der Goldproben, muss, wie auch der zugehörige Hammer, völlig blank und eben poliert sein; man macht seine Fläche dann bis 5″ und mehr ins Quadrat gross. Dem Hammer, der eine etwa 1½—2″ ins Quadrat grosse Fläche hat, gibt man abgerundete Kanten.

Sehr passend zum Ausstrecken dehnbarer Metalle und Legierungen ist ein kleines Walzwerk, welches durch eine Handkurbel bewegt wird. Ferner gehören hierher Stockscheeren und gewöhnliche Scheeren, diverse Feilen und Raspeln, Zangen mit rauhen und mit glatten inneren Flächen; auch ist häufig ein Schraubstock nützlich. Zur Erzielung gleich grosser Kohlenstücke für die Gebläseöfen &c. benützt man wohl die sogenannte Kohlenscheere. Von Sieben müssen sehr verschiedene Gattungen vorhanden sein, verschieden sowohl nach der Grösse der Öffnungen, als nach dem Materiale (Metalldraht, Haargeflechte, Seidenzeug &c.) des Siebbodens. Um ein Verstäuben zu verhindern, ist bei den feineren Sieben jedes derselben mit einem Deckel zu versehen, ausserdem befindet sich in einem untergesteckten Ringe unter dem Siebboden noch ein fester Boden, auf dem sich das Durchfallende ansammelt. Soll das Probiergut durch feine Leinewand, Seidenzeug &c. gebeutelt werden, so wird solches, wie Fig. 81 Taf. IV. zeigt, in die Mitte eines Tuches geschüttet und solches zu einem kleinen, etwas geräumigen Sack i mittelst eines Fadens s zusammengebunden. Man hängt den Sack in ein Zuckerglas und bindet das Tuch um den oberen Rand desselben n l fest, und zwar so, dass beim Schütteln des Glases der Sack i gegen die Seitenwände anschlägt und sich ohne alles Verstäuben das feine Mehl im Glase sammelt.

b. Die Vorrichtungen, um die verschiedenen Gefässe, Hülfsmaterialien &c. in und aus den Öfen zu bringen. Sie sind sämmtlich von Eisen gefertigt. Hierher gehören die gewöhnlichen Klüfte von verschiedener Länge und Stärke der Arme. Taf. IV. Fig. 82 gewöhnliche Kluft von 2—3′ Länge zum Einsetzen der Bleitiegel, Röstscherben, Capellen &c.; Taf. IV. Fig. 83 Kluft, vorn gekrümmt, zum Aufsetzen der Werkbleikönige, der Kobalt- und Nickelkönige &c.; die Gabelkluft (Taf. IV. Fig. 84), deren einer Arm vorn in einen hufeisenförmigen Ansatz endet, um damit den Boden der Röst- und Ansiedescherben zu umfassen, während der andere gerade Arm den Scherben festdrückt; Tiegelzangen (Taf. IV. Fig. 85), eiserne Kratzen (Krücken), Kühleisen (Taf. IV. Fig. 86), grosse und

kleine Haken, Löffel mit langem Stiel zum Nachtragen von Substanzen &c.

c. Die Vorichtungen, um glühende Gefässe oder auszugiessende geschmolzene Massen aufzunehmen, als: Eisenbleche mit Stiel oder auch mit einem Handgriffe versehene und mit einer Thonplatte belegte Bretter zur Aufstellung von glühenden Capellen, Tiegeln &c. Ferner Ausgiessbleche mit halbkugelförmigen Vertiefungen von 1—2" Durchm.; man hat sie von Messing-, Kupfer- und Eisenblech. Aus ersterem lassen sie sich leichter anfertigen, kommen aber theurer, weshalb man für die Erzproben gewöhnlich Eisenblech wählt. Kupferne Giessbleche sind den eisernen vorzuziehen, indem letztere wegen rascherer Ableitung der Wärme aus den ausgegossenen Proben einen Rückhalt von Bleitheilchen in der Schlacke veranlassen. Werden die Vertiefungen nicht blos zur Aufnahme trockner Substanzen benutzt, sondern z. B. eine Verschlackungsprobe eingegossen, so müssen sie vorher mit Kreide, Röthel &c. ausgestrichen und erwärmt sein. Es gehören hierher auch Ingüsse mit rinnenförmigen Vertiefungen, so dass die gegossene Masse Zaine gibt; Ingüsse aus zwei Hälften bestehend, mit kegelförmigen, kugel- oder halbkugelförmigen hohlen Räumen u. dgl.

d. Vorrichtungen, welche vorzugsweise dem analytischen Chemiker entlehnt sind und über welche in den betreffenden genannten chemischen Werken das Nähere nachzusehen ist; namentlich Glasgefässe, als: diverse Bechergläser, Probierröhren mit Gestell, Trichter, Trichterteller oder Stative zum Halten der Trichter, Digeriergläser, Glasröhren, Rührstäbe, Glastafeln, Uhrgläser, Vorlagen und Retorten. Besonderer Erwähnung verdienen die Digerierkolben für die Goldproben; sie sind stärker im Glase gefertigt und müssen sehr gut gekühlt sein. Man setzt sie fast stets unmittelbar dem Kohlenfeuer aus, vermeidet jedoch, dass sie von den Kohlen berührt werden; sie springen sehr selten, es sei denn, dass glühende Kohlen Theile berühren, in denen keine Flüssigkeit ist. Fig. 87 zeigt einen solchen Kolben. Gewöhnlich haben sie eine ellipsoidische, fast

kugelförmige Gestalt und laufen in einen 6—7" langen, etwa ½" weiten Hals aus; sie können in ihrem Bauche 2—3 Unzen Wasser fassen. Ferner gehören hierher Eindampf- oder Digerierschalen von ächtem Porzellan, dergleichen Tiegel und solche von Platin oder chemisch reinem Silber, Korkbohrer, Filtrierpapier, eine kupferne verzinnte Digerierblase nebst Kühlvorrichtung zur Destillation des Wassers, Liebigsches Kühlrohr (Taf. IV. Fig. 88), a Röhre zur Aufnahme des verflüchtigten Körpers; b Röhre zum Einlassen von kaltem Wasser; c Röhre zum Abfluss des erwärmten Wassers; d Retorte; e Zwinge in Charnier zum Auf- und Niederbewegen der äusseren Röhre f; g Stativ.

Apparate zur Entwicklung von Kohlensäure (z. B. bei der Margueritteschen und Fuchsschen Eisenprobe) und Schwefelwasserstoffgas (z. B. bei der Heineschen Kupferprobe) &c. Man benutzt zu letzterem Zwecke Flaschen a (Taf. IV. Fig. 89), welche theilweise mit kohlensaurem Kalk oder Schwefeleisen gefüllt werden. Durch die mit einem Stöpsel c versehene, eingeschliffene Glasröhre b giesst man eine passende Säure in das auch mit Wasser versehene Gefäss, wo dann das entwickelte Gas durch d entströmt. — Noch weniger, als in diesem Apparate, tritt ein Gasverlust und bei Schwefelwasserstoff ein unangenehmer Geruch ein bei Anwendung des Kippschen Apparates (Taf. IV. Fig. 90). In das Gefäss a thut man durch die Gasableitungsröhre e kohlensauren Kalk oder Schwefeleisen und gibt in die Kugel b saures Wasser. Dieses fliesst in der eingeschliffenen Röhre c in die untere Abtheilung d des Behälters, tritt darin in die Höhe bis zur Berührung mit den Substanzen in a, worauf die Gasentwicklung beginnt. Das Gas tritt durch e aus. Je nachdem man die Flüssigkeitssäule in b erhöhet oder erniedrigt, strömt das Gas unter mehr oder weniger Druck aus. — Mohr bedient sich einer selbstwirkenden Kohlensäureentwicklungsflasche (Taf. IV. Fig. 91) nach dem Princip der Döbereinerschen Zündlampe. a Glasgefäss mit einem zweitheiligen Deckel b, in welchem eine unten offene Glasflasche c eingeklemmt ist. In derselben befindet sich auf einem durchlöcherten Brettchen d, das durch einen Draht e gehalten wird,

Strontianit in Stücken f, welcher vor Kreide den Vorzug hat, nicht abzubröckeln und ein nutzbares Salz zu geben. Durch die Öffnung g im Deckel giesst man verdünnte Salzsäure in die Flasche, welche in Berührung mit dem Strontianit kohlensaures Gas entbindet. Dieses tritt durch h und passiert, ehe es durch Kautschuk- oder Glasröhren weiter geleitet wird, eine theilweise mit Wasser gefüllte Glaskugel i, um die Stärke des Gasstromes, die man durch den Hahn k oder einen anzubringenden Quetschhahn (Fig. 94) reguliert, zu erkennen. — Fresenius wendet einen ähnlichen Apparat, aus dem mehrere Röhren h führen, für Schwefelwasserstoffgas an.

Bei der gewöhnlichen Art des Einleitens des Schwefelwasserstoffgases in eine Flüssigkeit gehen mitunter $^{19}/_{20}$ des entwickelten Gases verloren, was Le Play [1]) durch Anwendung eines zweckmässigen Apparates (Taf. IV. Fig. 92) vermeidet. a Leitungsrohr, an dessen in die Flüssigkeit tauchendem Ende eine Glasglocke oder ein Trichter b angelöthet ist. Bei dieser Einrichtung bietet das Gas der Flüssigkeit eine grosse Oberfläche dar; c Glas zur Aufnahme der Flüssigkeit, mit durchlöchertem Deckel d.

Zuweilen wendet der Probierer, z. B. zur Prüfung der Säuren, bei der Pottaschenprobe, der Marguerittesehen Eisenprobe &c., die Titriermethode, Massanalyse oder volumetrische Analyse [2]) an und bedarf dazu der Büretten [3]) und Pipetten, calibrierte Glasgefässe, aus denen man Flüssigkeiten mit einem bestimmten, vorher festgestellten Gehalt oder Titre in die Probeflüssigkeiten bis zum Eintritt gewisser Reactionen giesst und aus dem Volumen der verbrauchten titrierten Flüssigkeit den Gehalt der Probeflüssigkeit ermittelt.

Von den meist in Cubikcentimeter eingetheilten Büretten

---

[1]) Le Play, Beschreibung der Kupferhüttenprocesse in Wales. Deutsch von Hartmann. Quedlinb. u. Leipz. 1851, pag. 229.

[2]) Schwarz, prakt. Anleit. z. Massanalysen. 2. Aufl. Braunschw. 1853. Mohrs Lehrb. d chem.-analyt. Titriermethode. Braunschw. 1855.

[3]) Vorrichtung zur Theilung und Calibrierung der Büretten: Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler. II. 1053.

empfiehlt sich vor Allem Mohrs Quetschhahnbürette (Taf. IV. Fig. 93), a eine etwa 17mm weite, in Cubikcent. eingetheilte und am unteren Ende ausgezogene Glasröhre; b Kautschukröhre, etwa 25mm lang, an das ausgezogene Ende der Röhre a angebunden und am unteren Ende mit einer kleinen ausgezogenen Glasröhre c versehen. Der Quetschhahn d (Taf IV. Fig 94) aus hartgezogenem Messingdraht von $2\frac{1}{2}$—3mm Dicke schliesst die Röhre b aus vulkanisiertem Kautschuk. Die ganze Vorrichtung kann in einem Stativ f lothrecht gestellt werden. Beim Öffnen des Quetschhahnes fliesst die in a enthaltene titrierte Flüssigkeit aus. Der Nullpunkt der Theilung in gewöhnlich 60 C. C. befindet sich oben. Wird die titrierte Flüssigkeit durch organische Körper (Kautschuk) verändert, wie z. B. übermangansaures Kali, so zieht man eine Glasröhre an beiden Enden aus und bringt die Quetschhahnvorrichtung oben an. In solchem Falle kann man sich auch der einfachen Gay-Lussacschen Bürette (Taf. IV. Fig. 95) bedienen; a eine calibrierte Glasröhre, in welche die vorn gebogene Giessröhre b eingestellt, auch wohl mittelst eines Stöpsels c befestigt wird. Sie ist 12″ lang, 6‴ weit und in 25—50 Cubikcent. eingetheilt.

Die Pipetten oder Saugröhren sind mehr oder weniger weite, mit weiteren Cylindern oder Kugeln versehene Glasröhren (Taf. IV. Fig. 96, a, b, c), mittelst deren man gewisse Volumina titrierter Flüssigkeiten (1—150 C. C.) aufsaugen oder aus einem Gefässe herausnehmen und bei oben aufgedrücktem Finger, ohne dass ein Ausfluss stattfindet, halten kann. Lässt man mit dem Drucke des Fingers nach, so fliesst die Flüssigkeit aus und zwar kann man ein durch Marken zu bezeichnendes bestimmtes Volumen herauslassen.

e. Diverse Vorrichtungen. Wasserkessel, Kohlenschaufel &c. Zur Aufnahme der auf der Capelle gewonnenen Silberkörner &c. dienen Bleibleche mit kleinen halbkugelförmigen Vertiefungen; zum Abnehmen derselben (Ausstechen) von der Capelle besondere Kornzangen, welche in eine Halbkugel enden und innere glatte Flächen haben, zum Reinigen Kratzbürsten von steifen Schweineborsten. — Ein Aräometer mit dem dazu gehörigen Cylinder dient, um die zu

verwendenden Säuren auf das erforderliche specifische Gewicht zu verdünnen, eine Libelle, nöthigenfalls zur bessern Aufstellung der Waagen, dann Thermometer zu den Salpeterproben. Ferner Magnetstab, Loupe, Spatel, Mengkapseln von Kupfer oder Messing (Taf. IV. Fig. 97, a und b), kleine Löffel, Pincetten, Pinsel &c.

f. Gefässe zum Aufbewahren der Hülfsmaterialien.

Vierter Abschnitt.

Gewöhnliche Hülfsmaterialien.

§. 12. Lösungsmittel, Reagentien, Zuschläge, Flussmittel.

Allgemeines. In den meisten Fällen, wenn man nicht etwa nur die Schmelzbarkeit eines Probierguts, Ansehen nach dem Schmelzen, Gewichtsverlust oder Gewichtsvermehrung beim Glühen u. dgl. bestimmen will, bedarf man zur Anstellung der dokimastischen Proben eines Zusatzes, der die vorliegende Absicht zu erreichen möglich macht oder befördert. Bei den Proben auf trockenem Wege ist die zugeführte Wärme das allgemeine Lösungsmittel, bei denen auf nassem Wege bedarf man besonderer Lösungsmittel.

Die gewöhnlicheren und wichtigeren dieser Hülfsmaterialien sollen hier kurz angeführt werden; ihre Anwendung wird später bei den einzelnen Proben näher gezeigt. Bei diesen soll auch, falls sie besondere Reagentien und Zuschläge erfordern, dies näher angeführt werden.

Salpetersäure. 1. Salpetersäure. Die aus chemischen Fabriken als chemisch rein bezogene Salpetersäure darf der Probierer niemals ohne Prüfung als solche annehmen. Die reine Salpetersäure ist farblos und hinterlässt beim Verdampfen keinen Rückstand (ein solcher ist am besten auf Platin zu erkennen), sie wird weder von salpetersaurem Silber noch von salpetersaurer Baryt-

erde gefällt, wenn sie vorher mit destilliertem Wasser verdünnt ist. Um sicher zu entscheiden, ob durch diese beiden Reagentien kein Niederschlag entsteht, müssen die gemischten Flüssigkeiten ruhig einen Tag gestanden haben. Wenn sich ein Niederschlag bildet, so lässt man denselben sich absetzen, nachdem man das Reagens in einigem Überschusse zugegeben hat und destilliert dann die Säure in einer Glasretorte bis auf einen kleinen Rest über. Ein geringer Gehalt von Schwefelsäure in der Salpetersäure soll nach Chaudet den Rückhalt des Silbers bei der Goldprobe vermehren [1]), ausserdem kann er bei anderen Proben noch mannigfach schädlich wirken. Ein Gehalt von Salzsäure ist nur dann unschädlich, wenn die Salpetersäure zur Bereitung des Königswassers benutzt wird. Soll die Salpetersäure nur zu Goldproben dienen, so kann ein Abdestillieren derselben, wenn sie mit salpetersaurem Silberoxyde einen geringen Niederschlag gab, unterlassen werden, weil für diese Proben ihr ein geringer Gehalt an salpetersaurem Silber nichts schadet. Nach etwas im Überschuss zugesetzter Silberlösung lässt man dann das Chlorsilber sich absetzen und filtriert die Säure durch eine unten zugespitzte Röhre, in welche man erst einige kleine Glasstücke und dann eine 1½" starke Lage Glaspulver gelegt hat, oder man lässt sie 14 Tage an einem dunklen Orte völlig sich klären und zieht sie mit einem vorher mit Wasser gefüllten Heber ab. Die Salpetersäure muss ausserdem frei von salpetriger Säure sein, weil letztere in geringer Menge das Gold auflöst; diese Bedingung steht am leichtesten zu erreichen, da sie durch ein leichtes Aufkochen in offenen Gefässen von einem etwaigen Gehalte derselben, welcher sich, sobald er in einiger Menge vorhanden, durch eine gelbliche Färbung zu erkennen gibt, völlig befreit wird. Man bedarf die Salpetersäure von verschiedenen und bestimmten Graden der Concentration. Die verdünnten Säuren erhält man durch Zusatz von destilliertem Wasser und bedient man sich zur Bestimmung der Stärke am besten der nach dem specifischen Gewichte eingetheilten Aräometer.

---

[1]) Dies erklärt sich leicht dadurch, dass das Goldsilberkorn wohl nie absolut frei von Blei zu erhalten steht.

Zur Ermittelung der Stärke der Salpetersäure thut man auch wohl in ein gewogenes Quantum davon ein gewogenes Stückchen reinen Marmor, mittelst dessen man sich die Säure neutralisieren lässt. Der ungelöste Marmor wird abgewaschen, abgetrocknet, gewogen und aus dem Gewichtsverluste die Menge der wirksamen Säure gefunden. 100 Marmor sättigen 108 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ oder 270 wasserhaltige Salpetersäure von 1,29 spec. Gewicht oder 33° B. Mittelst der zur Prüfung der Pottasche angegebenen Methoden lassen sich auch umgekehrt die Säuren auf ihren Gehalt untersuchen.

Salzsäure.

2. **Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure.** Die chemisch reine Säure ist farblos und lässt beim Verdampfen keinen Rückstand. Wird sie mit Wasser verdünnt, so darf nach längerer Zeit Chlorbarium keine Trübung hervorbringen; eben so wenig darf durch dieses Reagens eine Trübung erfolgen, wenn die concentrierte Säure vorher mit reiner Salpetersäure aufgekocht und wieder verdünnt ist. Im ersteren Falle gibt eine Trübung einen Gehalt an **Schwefelsäure**, im zweiten an **schwefliger Säure** zu erkennen. Schwefelwasserstoff darf aus ihr nichts abfällen. Nachdem sie durch ein reines Alkali (am besten Ammoniak) neutralisiert und etwas Essigsäure zugesetzt ist, darf Blutlaugensalz keinen **Eisengehalt** anzeigen. Ferner darf sie, mit schwefelsaurer Indigolösung versetzt und gekocht, letztere nicht entfärben, auch darf sie ein Goldblättchen beim Kochen nicht auflösen. Beides würde einen Gehalt von freiem **Chlor** oder **Salpetersäure** anzeigen und diese nur dann unschädlich sein, wenn man die Säure zu Königswasser verwenden will. 100 Marmor sättigen (s. oben) 70,5 trockne Salzsäure oder 205 Salzsäure von 1,17 spec. Gewicht oder ungefähr 21° B.

Königswasser.

3. **Königswasser, Salpetersalzsäure,** wirkt durch das freie Chlor und die Untersalpetersäure, welche sich fortwährend in ihm bilden und wird durch Vermischung von reiner Salpetersäure mit reiner Salzsäure bereitet. Das Verhältnis dieser beiden Säuren kann je nach Erfordern wechseln; gewöhnlich werden 3—4 Theile Salzsäure auf 1 Theil Salpetersäure genommen.

Dem Königswasser analog wirkt ein Gemisch von Kochsalz, Chili- oder Kalisalpeter und Schwefelsäure.

Schwefelsäure.

4. Schwefelsäure. Man wendet nur die wasserhaltige Schwefelsäure (das erste Schwefelsäure-Hydrat) bei den dokimastischen Untersuchungen an. Die reine Säure ist farblos und lässt beim Verdampfen keinen Rückstand, erzeugt auch bei starkem Verdünnen mit reinem Wasser keinen Niederschlag. Mit etwas Lösung von Indigo in rauchender Schwefelsäure gekocht, entfärbt sie diese nicht. Mit Wasser verdünnt und auf reines Zink gegossen, entwickelt sie reines Wasserstoffgas, welches durch ein Glasrohr geleitet keinen Metallspiegel (Arsenik, Antimon) absetzt, wenn man eine Stelle des Rohrs durch eine Weingeistlampe erhitzt. Einer völlig reinen Säure bedarf man vorzugsweise für die Untersuchung platinhaltiger Legierungen, für die meisten anderen Zwecke bedarf man keiner völlig chemisch reinen Säure und genügt eine gewöhnliche gute englische Schwefelsäure.

Die Stärke der Schwefelsäure lässt sich auf massanalytischem Wege mittelst einer titrierten Ätznatronlösung prüfen (Mohr, c. l. pag. 87). Auch kann man, statt des Marmors bei Salpeter- und Salzsäure, ein Stückchen reinen Magnesit anwenden.

Essigsäure.

5. Essigsäure; sie braucht nicht concentriert zu sein; sie darf vorzugsweise keine Schwefelsäure oder schweflige Säure enthalten, daher durch Barytlösung weder für sich noch nach vorgängigem Kochen mit Salpetersäure einen Niederschlag erzeugen; ausserdem muss sie farblos sein und darf beim Verdampfen keinen Rückstand lassen, weder Silberlösung fällen, noch mit Indigolösung gekocht diese entfärben.

Destilliertes Wasser.

6. Destilliertes Wasser; es muss farblos, vollkommen klar und ohne Wirkung auf Reactionspapiere sein, etwas eingedampft durch salpetersauren Baryt, salpetersaures Silber, Kalkwasser oder oxalsaures Ammoniak keine Trübung geben. Es muss ohne Rückstand verdampfen. Bei der Destillation des Wassers giesst man die zuerst übergehenden Theile weg, weil diese gewöhnlich Ammoniak enthalten, auch treibt man die Destillation nicht weiter, als bis etwa 3/4 des Wassers übergegangen sind. Regenwasser, in Glas- oder Porzellangefässen, die etwas

über dem Boden stehen, aufgefangen, kann das destillierte Wasser ersetzen.

Kohle. 7. Kohle. (Holzkohle, Cokes, Anthracit, Graphit.) Kohle als Zusatz zu dem Probiergute dient als Reductionsmittel. Bei den Kohlentiegeln dient die Kohle gleichzeitig zur Reduction und zur Bekleidung und zum Schutz der Tiegelwände, wie auch zur Behinderung einer Einwirkung der Tiegelmasse auf das Probiergut. Alle Kohle, welche man anwendet, muss sehr fein gepulvert und gesiebt sein; bei der Aufbewahrung schützt man sie vor Feuchtigkeit. Zu Holzkohlenpulver wählt man gut ausgekohlte Stücke; bereitet man Cokespulver, so darf man dazu nur solche Cokes wählen, welche nur wenig Asche beim Verbrennen hinterlassen. Cokespulver von merklich Schwefelkies enthaltenden Steinkohlen ist zu verwerfen. In vielen Fällen ist für Röstarbeiten Graphitpulver jedem anderen Kohlenpulver vorzuziehen, vorausgesetzt, dass man den Graphit so frei von erdigen Theilen erhalten kann, dass er beim Verbrennen nicht über 10 Procent erdige Asche hinterlässt. Unreiner Graphit wird zur Reinigung nach Löwe [1]) mit 2 Volumtheilen kohlensauren Kali in einem bedeckten Thontiegel bis zum Glühen erhitzt, die geglühte Masse pulverisiert und behuf Ausziehung von kieselsaurem Kali mit Wasser gekocht. Den Rückstand behandelt man mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure in der Wärme, um Eisen nebst Erden wegzulösen, filtriert, wäscht den Rückstand gut aus und trocknet ihn. Sollte beim Zusatz der Säure gelatinöse Kieselerde ausgeschieden werden, so nimmt man dieselbe durch Kochen mit Pottaschen- oder Sodalösung weg und wäscht mit warmem Wasser hinreichend aus.

Holzkohle. Cokes. Graphit.

Bei den Röstarbeiten verdient oft das am wenigsten schnell verbrennende Kohlenpulver (Anthracit, Graphit) deshalb den Vorzug, weil das leichter verbrennliche (Cokes, Holzkohlen) unter der Muffel schon theilweise verbrannt ist, ehe die Körper, auf welche es reducierend einwirken soll, recht ins Glühen gekommen sind. Jedenfalls verzehrt sich eine gleiche Menge Holzkohlenpulver schneller als Graphitpulver und macht einen öfteren

[1]) Polyt. Centr. 1855, p. 1404. — Österr. Zeitschr. 1855, p. 355.

Zusatz nöthig. Bezweckt man bei der Röstarbeit ausser der Reduction noch eine Auflockerung des Probierguts oder will man ein Zusammensintern desselben verhindern, so ist Holzkohlen- und Cokespulver dem Graphitpulver vorzuziehen. Einige Thatsachen scheinen darauf hinzuweisen, dass, wenn man statt des Kohlenpulvers ein unverkohltes Brennmaterial, z. B. feine Raspel- oder Sägespähne von Holz bei der Röstarbeit anwendet, durch die sich bei der Verkohlung desselben entwickelnden Gasarten eine vollständigere Abscheidung der zu entfernenden Körper namentlich des Arsens erreicht wird. Weitere Erfahrungen müssen jedoch diese Sache noch bestimmter erörtern.

Bei Metallproben z. B. Zinn- und Kupferproben, die in Probiertuten geschmolzen werden, hat sich nach Plattner die Anwendung von Holzkohle in Form eines Stückchens von etwa ½″ Würfelseite in sofern förderlich erwiesen, als dadurch jeder Verlust des auszubringenden Metalles durch Verschlackung verhindert wird, weil das Kohlenstückchen während des Schmelzens der Probe von Kochsalz durchdrungen in der flüssigen Kochsalzdecke niedersinkt, mit der ebenfalls flüssigen Schlacke in Berührung kommt und den zur Reduction noch nöthigen Kohlenstoff abgibt. Wird das Kohlenstückchen zu gross genommen, so zieht zu viel Salz in dasselbe ein und die Probe wird von der Schlacke zu sehr entblösst. Auch wirkt die Kohle auf die aus der Beschickung entwickelte Kohlensäure reducierend ein und erhält eine Atmosphäre von Kohlenoxydgas, in Folge dessen es keines die Strengflüssigkeit der Beschickung befördernden bedeutenden Kohlengehaltes derselben bedarf.

Anhangsweise müssen noch erwähnt werden:

Stärkemehl.

a. Stärkemehl, Waizen- oder Roggenmehl. Es kann in einzelnen Fällen zu Reductionen angewendet werden, welche in Tiegeln vorgenommen werden und es verdient wohl jedenfalls vor den sonst vorgeschlagenen fetten Ölen, Talg &c. den Vorzug, da es bei der Verkohlung nicht kocht und aufbläht. Es backt dabei blos etwas zusammen und da es sich, besonders wenn es scharf getrocknet ist, bereits in einem hohen Grade der mechanischen Vertheilung befindet: so kommt es dadurch noch mehr in innige Berührung mit den zu reducierenden Körpern.

Sich bei der Verkohlung zersetzend, entwickelt es in Menge sehr reducierend wirkende Gasarten, welche den vorgesetzten Zweck sehr befördern, aber auch seine Anwendung da verbieten, wo die Probe nicht schnell in Fluss geräth oder durch die Gasarten leicht mechanische Verluste herbeigeführt werden können.

Zucker.

b. Zucker und Zuckerkohle. Der Zucker muss in Alkohol gelöst und umkrystallisiert sein. Hierdurch wird er von allen Asche gebenden Bestandtheilen befreit und kann nun sogleich oder vorher verkohlt zu Reductionen benutzt werden, bei denen man den Einfluss der bei Anwendung anderer Kohle zurückbleibenden Asche vermeiden will. Er liefert bei der Verkohlung stark reducierend wirkende Gasarten, aber er schmilzt dabei und blähet sich sehr auf. Er hinterlässt etwa 14 Procent poröse Kohle.

Colophonium.

c. Colophonium (Geigenharz). Es findet fast nur bei den Proben auf Rohstein Anwendung, da die Erfahrung gelehrt hat, dass es bei diesen das Zusammentreten des Rohsteins zu einem Regulus befördert.

Kohlensaures Ammoniak.

8. Kohlensaures Ammoniak, in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt, wird in gepulvertem Zustande zur Zerlegung der beim Rösten mancher Schwefelmetalle gebildeten schwefelsauren Metalloxyde angewandt, indem sich dasselbe bei Glühhitze mit deren Schwefelsäure zu einer flüchtigen Verbindung vereinigt. Schwefelsaures Bleioxyd, sowie basisch arsensaures Nickel- und Kobaltoxyd werden gar nicht oder nur unvollständig von dem kohlensauren Ammoniak zerlegt.

Pottasche.

9. Pottasche, $\dot{K}\ddot{C}$ = 68,09 $\dot{K}$ und 31,91 $\ddot{C}$. Sie dient als Entschwefelungs- und Fluss beförderndes, zuweilen auch als auflösendes Mittel. Ihre chemische Einwirkung wird bei den einzelnen Proben näher angegeben.

Verunreinigungen.

Die im Handel vorkommenden Pottaschensorten sind niemals ganz rein. Alle fremden Bestandtheile sind im Allgemeinen für die beabsichtigte Wirkung hinderlich. Das neutrale kohlensaure Kali ist in der Pottasche gewöhnlich begleitet von schwefelsaurem, salzsaurem, phosphorsaurem und kieselsaurem Kali, Kieselerde, Eisenoxyd und Manganoxyduloxyd, auch kommen wohl Natronsalze in ihr vor und unlösliche Kalk-, Magnesia- und Eisensalze;

einige Amerikanische Pottaschen enthalten auch ätzendes oder anderthalb kohlensaures Kali und Schwefelkalium. Ausserdem enthalten alle Pottaschensorten stets einige Procente Wasser, wie nachstehende Analysen ergeben:

Vauquelin gab vor fast 60 Jahren einige Zusammensetzungen an, welche als Beispiel dienen mögen. Es enthielten 1152 Theile:

Pottaschensorte	Kali	Schwefelsaures Kali	Salzsaures Kali	Unlösl. Rückstand	Kohlensäure und Wasser
Russische	772	65	5	56	254
Amerikanische	857	154	20	2	119
Perlasche	754	80	4	6	306
Triersche	720	165	44	24	199
Danziger	603	152	14	79	304
a. d. Vogesen	444	148	16	34	510

Pottaschenanalysen von Herrmann (1), Pessier (2—6) und Limpricht (7):

		$\dot{K}\ddot{C}$	$\dot{Na}\ddot{C}$	$\dot{K}\dddot{S}$	KCl	$\dot{H}$	Unlösl.
1.	Kasaner Pottasche	78,0	—	17,0	3,0	—	0,2
2.	Toscanaer	74,1	3,0	13,5	0,9	7,2	1,2
3.	Amerikanische	71,4	2,3	14,4	3,6	4,5	2,7
4.	Desgl. röthlich	68,0	5,8	15,3	8,1	—	2,3
5.	Russische	69,9	3,1	14,1	2,1	8,8	2,3
6.	a. d. Vogesen	38,6	4,2	38,8	9,1	5,3	3,8
7.	Helmstädter	49,0	—	40,5	10,0	—	—

Die Pottasche aus der Rübenmelasse von Waghäusel enthält nach van Groningen (1) und Keller (2), ferner nach Pessier (3).

	$\dot{K}\ddot{C}$	$\dot{Na}\ddot{C}$	$\dot{K}\dddot{S}$	KCl	KI	$\dddot{Si}$	$\overset{\cdot\cdot}{\dddot{P}}$	$\dot{H}$	Unlösl.
1.	94,302	Spr.	0,282	2,409	0,111	0,700	—	1,764	0,183
2.	88,73	645	2,27	1,01	0,08	0,12	Spr.	1,39	—
3.	76,40	16,30	1,20	4,10	—	—	—	0,60	1,1

Bley[1]) fand in illyrischer Pottasche:

	$\dot{K}\ddot{C}$	$\dot{Na}\ddot{C}$ und $\dot{Na}\dddot{S}$	$\dddot{Si}$ und $\dot{Ca}\dddot{S}$
1.	78,75	12,50	8,75
2.	82,85	12,50	4,65

[1]) Archiv. Pharm. [2] LXVIII. 151.

Nach **Fresenius** und **Will** enthielten Böhmische P. 94,6, Illyrische P. 95,9, Sächsische P. 61,2 und Heidelberger P. 68% kohlensaures Kali.

Reinigung der Pottasche.

Soll die Pottasche als Entschwefelungsmittel dienen, so ist ein Gehalt an schwefelsaurem Kali oder Schwefelkalium am nachtheiligsten; ein Gehalt von Ätzkali würde unschädlich sein, wenn durch ihn nicht die Pottasche begieriger Wasser anzöge und feucht würde. Eine Pottasche, welche ausser dem Wassergehalte mehr als einige wenige Procente fremde Bestandtheile enthält, ist als Probiermaterial zu verwerfen und muss zuvor gereinigt werden. Dieses geschieht dadurch, dass man sie mit etwa gleichem Gewichte kochenden Regenwassers übergiesst, umrührt und später die klare Lösung von dem grösstentheils aus kieselsaurem Kali, Kieselerde, schwefelsaurem und phosphorsaurem Kali nebst Eisenoxyd und unlöslichen Erdensalzen bestehenden Rückstande abzieht und in einem reinen eisernen Kessel bis zur Salzhaut abdampft. Beim Erkalten der Lösung setzt sich dann neben etwas Chlorkalium besonders schwefelsaures Kali ab. Die rückständige klare Lösung, welche noch Chlorkalium und geringe Mengen von kieselsaurem und schwefelsaures Kali enthält, wird dann in einem blanken eisernen Kessel oder in einer Porzellanschale zur Trockne gedampft und in einem besonderen Brennofen von allem Wassergehalte befreit. Kleine Mengen fremder Bestandtheile bleiben in der Pottasche zurück, auch wird sie leicht durch die Ofenwände wieder etwas verunreinigt. Nach **Juch**[1]) ist es vortheilhaft, der zu reinigenden Pottasche $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Holzkohlenpulver vor dem Ausziehen mit Wasser zuzumengen, weil dann die Kieselerde vollständig im Rückstande verbleibt.

Reine Pottasche schmilzt in starker Hellrothgluth, Soda, Borax und Kochsalz in gewöhnlicher Rothgluth. Zum Aufschliesen &c. von Substanzen bedient man sich zweckmässig eines Gemenges von 10 Theilen zerfallenem kohlensaurem Natron und 13 Theilen trocknem kohlensaurem Kali. Dieses Gemenge schmilzt leichter als seine beiden Bestandtheile.

---

[1]) **Erdmann**, J. f. pr. Chem. XXX. 320.

Da die Pottasche schnell Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, sie aber nur im möglichst wasserfreien Zustande vom Probierer verwandt werden kann, so muss sie sorgfältig aufbewahrt werden; am besten an einem warmen Orte, etwa auf einem Stubenofen in einem steinzeugenen oder metallenen verschlossenen Gefässe, auch wohl in verkorkten Bouteillen. Aus gleichem Grunde ist es nicht zweckmässig, grosse Quantitäten im Voraus zu pulvern.

Aufbewahrung der Pottasche.

Zur Prüfung der Pottasche auf ihren Gehalt an kohlensaurem Kali sind mehrere Methoden angegeben. Folgendes Verfahren lässt bei einiger Vorsicht am kürzesten zu dem vorliegenden Zwecke völlig genügende Resultate erreichen.

Prüfung der Pottasche.

Zunächst wird der Wassergehalt der Pottasche dadurch ermittelt, dass man eine etwas grössere Quantität abwiegt und in einem Bleitiegel schwach bis zur kaum sichtbaren dunkelsten Rothgluth so lange erwärmt, bis kein weiterer Gewichtsverlust stattfindet. Man hat höhere Hitze deshalb zu vermeiden, weil die Pottasche an die Tiegelwände anbacken und kein Abwiegen mehr gestatten würde. Der Gewichtsverlust ist als Wasser zu berechnen. Dann muss man sich durch Vorversuche überzeugen, ob die Pottasche kohlensaure Erdensalze, Ätzkali oder Schwefelkalium enthält. Ist dieses nicht der Fall, so wiegt man von der geglühten, wasserfreien Pottasche $314^1/_2$ Probierpfund ab und bringt sie in einen etwa $1^1/_2$—2 Unzen Wasser fassenden Kolben mit sehr langem Halse. Nun giesst man etwa 1—$1^1/_2$ Loth (4—6 Probiercentner) reines Wasser mit der Vorsicht in den Kolben, dass alle etwa im Halse haftende Pottasche hineingespühlt wird. Jetzt wird der Kolben nebst Inhalt auf der Waage genau tariert. Vorher hat man sich 650 Probierpfund gewöhnliches Kleesalz, welches in etwa erbsengrossen Stückchen genommen werden muss, abgewogen. Diese Menge Kleesalz wird nun nach und nach und ohne Verlust in den Kolben gebracht. Wenn alle Kohlensäureentwicklung aufgehört hat, so bringt man den Kolben auf die Waage zurück. Man wird finden, dass man der Tara weniger als 650 Pfund zulegen muss, um das Gleichgewicht herzustellen. Man habe A Pfund nöthig, so entspricht die Differenz 650—A der entwichenen Kohlensäure und jedes

Wassergehalt.

Gehalt an kohlens. Kali.

Pfund entwichener Kohlensäure zeigt bei obiger Pottaschenmenge ein Procent neutrales kohlensaures Kali in derselben an. Denn da 1 Aeq (865) neutrales kohlensaures Kali 1 Aeq (275) Kohlensäure enthält, so entspricht 1 Theil Kohlensäure 3,145 Theilen kohlensauren Kalis. Das Kleesalz ($KO, 2 [C_2O_3] + 2 [HO] = 1720$) ändert sich hierbei ganz oder theilweise in neutrales kleesaures Kali um. Statt der 650 Theile Kleesalz kann man auch 650 gegewöhnliche Weinsteinsäure in erbsengrossen Stücken verwenden und im Übrigen wie oben verfahren. Durch die Weinsteinsäure wird die Kohlensäure noch um etwas rascher ausgetrieben, aber sie macht deshalb auch mehr Vorsicht beim Eintragen derselben erforderlich. Man wählt einen langhalsigen Kolben, um einen Verlust von durch die Kohlensäure mit aufgerissener Feuchtigkeit möglichst zu vermeiden, und nimmt ihn sehr dünn im Glase geblasen, um die Waage nicht unnöthig zu beschweren.

Zur völligen Umgehung eines solchen Mitreissens von Feuchtigkeit lässt sich der Kohlensäureapparat von Fresenius-Will [1]) sowie eine Modification desselben von Mohr anwenden.

Bei ersterem Apparate (Taf. IV. Fig. 98) wird ein bestimmtes Gewicht Pottasche (1—2 Probiercentner) in die Flasche a gethan, Wasser hinzugefügt und der ganze Apparat, in dessen anderer Flasche b sich etwa bis zur Hälfte concentrierte Schwefelsäure befindet, gewogen, während das obere Ende der Röhre c mit einem Wachskügelchen geschlossen ist. Indem man nun durch f Luft aussaugt, tritt Schwefelsäure aus b durch e in a und es wird die Kohlensäure ausgetrieben, welche durch e in b gelangt, beim Durchstreichen durch die Schwefelsäure ihre Feuchtigkeit abgibt und durch f entweicht. Durch Saugen an f treibt man so oft neue Portionen Schwefelsäure in a über, als sich noch Kohlensäure entwickelt. Ist dies nicht mehr der Fall, so nimmt man den Wachspfropf weg und saugt durch f Luft durch den Apparat, um die Kohlensäure daraus zu entfernen und wiegt. Der Verlust ergibt den Gehalt an Kohlensäure, woraus der Gehalt an kohlensaurem Kali berechnet werden kann. Da 3,14 Gramm reines kohlensaures Kali 1,00 Gramm Kohlensäure geben,

[1]) Fresenius und Will, neues Verfahren zur Prüfung der Pottasche, Soda &c. Heidelberg 1843.

so drücken die Centigramme entwichener Kohlensäure den Procentgehalt an kohlensaurem Kali aus. Für technische Zwecke ist dieses Verfahren hinreichend genau; es erfordert jedoch der ziemlich schwere Apparat eine grosse und empfindliche Waage.

Mohr[1]) hat dem Apparat eine einfachere Gestalt (Taf. IV. Fig. 99) gegeben. a. Flasche zur Aufnahme des Probiergutes und von zur Lösung desselben erforderlichem Wasser; b Kugelröhre, mit Schwefelsäure gefüllt und mit Quetschhahnvorrichtung (pag. 87) versehen; c Chlorcalciumrohr. Beim Öffnen des Quetschhahnes tritt Schwefelsäure in a und die entwickelte Kohlensäure entweicht durch c, die mitgerissene Feuchtigkeit ans Chlorcalcium absetzend. Nachdem alle Schwefelsäure in a gelangt ist, saugt man den Apparat unter Öffnen des Quetschhahnes durch c aus.

Sehr einfach ist folgender Apparat (Taf. IV. Fig. 100): a Glasflasche mit Pottasche und Wasser; b Glasröhre mit Schwefelsäure, welche beim Neigen der Flasche a ausfliesst und die Kohlensäure entbindet, die durch das Chlorcalciumrohr c entweicht, indem die Röhre d mit einem Wachspfropf verschlossen ist. Nach Vollendung der Reaction wird die Kohlensäure durch c ausgesogen.

Sehr genaue Resultate gibt Mohrs Titrierverfahren[2]) mit Kleesäure. Man löst 1 Atomgewicht, nämlich 63 Gramm krystallisierte Oxalsäure in Wasser von 17,5° C. zu 1 Liter oder 1000 Cubikcentimeter auf, wo alsdann 100 C. C. dieser Probesäure $\frac{1}{10}$ Atomgewicht eines jeden Alkalis genau sättigen. Man wiegt daher von dem zu prüfenden wasserfreien Alkali $\frac{1}{10}$ Atomgewicht in Grammen ab, also von Pottasche 6,92 Gramm, von Soda 5,32, bringt die Probe mit etwas Lacmustinctur in eine kleine Kochflasche und lässt aus der Bürette (pag. 87) die Probesäure zufliessen, bis die Farbe aus Blau in Violett übergeht und das Aufbrausen schwächer wird. Man erhitzt nun zum Sieden und lässt noch mehr Probesäure hinzu, bis die Farbe vollkommen zwiebelroth geworden ist. Dann fügt man noch 5—10 C. C. Probesäure im Überschuss zu. Durch Kochen,

---

[1]) Mohr, Lehrb. d. Titriermethode. 1855, pag. 125.

[2]) Mohr, ibid. pag. 50.

Schütteln und zuletzt Aussaugen mit einer Glasröhre wird die letzte Spur Kohlensäure entfernt. Um zu bestimmen, wie weit der Sättigungspunkt des Alkalis überschritten ist, lässt man aus einer in $^1/_{10}$ C. C. getheilten Tropfröhre eine Lösung von kaustischem Natron zu, welche so titriert ist, dass sie beim Vermischen mit einem gleichen Volumen der Probesäure genau neutralisiert wird. Die rothe Farbe geht dann rasch in Violett und plötzlich in reines Blau über. Man zieht dann die verbrauchten C. C. Natronlauge von den C. C. Probesäure ab; der Rest gibt die Procente von reinem kohlensaurem Alkali.

Gehalt an kohlensauren Erden.

Ob die Pottasche kohlensaure Erdensalze enthält, erfährt man, wenn man von der zu prüfenden Sorte in reinem Wasser auflöst, einen etwaigen Rückstand auf einem Filter sammelt und ganz vollständig auswässert. Braust dieser dann auf, wenn man ihn mit Essigsäure übergiesst, so sind fremde kohlensaure Salze zugegen. In diesem Falle muss die obige zum Versuche abgewogene Pottasche (314½ Probierpfund) in Wasser aufgelöst werden, den bleibenden Rückstand wässert man dann vollständig aus, dampft Aussüsswasser und Lösung etwas ein und versetzt sie dann erst im Kolben mit Kleesalz &c.

Gehalt an Schwefelkalium.

Schwefelkalium gibt sich in der Pottasche dadurch zu erkennen, dass solche mit verdünnter Schwefelsäure übergossen den Geruch nach Schwefelwasserstoff entwickelt. Ist dieses der Fall, so muss die Pottasche beim Versuche im Kolben mit Wasser übergossen werden, welches etwas neutrales (gelbes) chromsaures Kali aufgelöst enthält, durch welches der Schwefelwasserstoff in nicht flüchtige Producte zersetzt wird.

Gehalt an Ätzkali.

Ätzkali ist nur in Amerikanischen Pottaschensorten gefunden worden. Um es zu entdecken, mengt man 1 Theil Pottasche mit 3 Theilen reinem krystallisiertem Chlorbarium und löst diese zusammen in reinem kochendem Wasser auf, lässt den sich bildenden Niederschlag absetzen und prüft die Lösung mit Reactionspapieren. Wird Curcumäpapier gebräunt oder geröthetes Lacmuspapier gebläut, so war Ätzkali zugegen. Wenn schon früher Schwefelkalium gefunden war, so ist man ohne weitere Prüfung sicher, dass auch Ätzkali vorhanden ist. Ist dieses der Fall, so muss das Ätzkali vor dem Versuche in kohlensaures Kali

umgewandelt werden, um den Gehalt der Pottasche nicht zu gering anzugeben. Man bewirkt dieses dadurch, dass man die abgewogene Pottasche mit etwa 3 Theilen reinen Quarzsand und ⅓–¼ ihres Gewichts kohlensauren Ammoniak vermengt und mit Wasser etwas stark anfeuchtet. Dieses kann in einer Schale von Porzellan oder blankem Eisenblech geschehen. Das Ätzkali nimmt aus dem Ammoniaksalze Kohlensäure auf, während man das Gemenge etwas stehen lässt; hierauf wird die Schale im Stubenofen oder über der Spirituslampe etwas stark erwärmt, um alles Ammoniaksalz vollständig zu verflüchtigen. Ist die Masse vollständig trocken geworden, so wird sie jetzt in den Kolben gebracht und der weitern Prüfung unterworfen. Will man den Gehalt an Ätzkali abgesondert erfahren, so muss man einen Versuch vor der Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak und einen zweiten ohne diese Vorarbeit anstellen; aus der Differenz der Resultate lässt sich der Ätzkaligehalt berechnen. Ist neben dem Ätzkali zugleich Schwefelkalium vorhanden, so muss man die Masse mit Ätzammoniak, statt mit Wasser, anfeuchten.

Gehalt an kohlensaurem Natron.

Die übrigen Nebenbestandtheile der Pottasche haben auf das Resultat der Probe keinen störenden Einfluss. Etwa vorhandenes anderthalbkohlensaures, sowie auch doppeltkohlensaures Kali gehen bei dem vorgängigen Glühen zur Bestimmung der Wassermenge in neutrales kohlensaures Kali über. Kohlensaures Natron wird zwar als kohlensaures Kali mit bestimmt, aber dieses ist ziemlich unwesentlich, da, so lange der Gehalt an kohlensaurem Kali überwiegend bleibt, die Wirkung der Pottasche dieselbe ist. Entdeckt und bestimmt werden kann ein Gehalt von kohlensaurem Natron in der Pottasche auf folgende Art [1]: Man sättigt eine gewogene Menge der Pottasche mit Essigsäure, dampft die Flüssigkeit zur Trockne und behandelt den Salzrückstand in der Kälte mit absolutem Alkohol; das essigsaure Kali und Natron werden von demselben ausgezogen und die anderen fremden Salze bleiben zurück. Nachdem man dann die geistige Auflösung wieder besonders abgedampft

[1] Siehe Dinglers polyt. Journal, Bd. 88, pag. 57 aus Journal de Chemie médicale. (März 1843, S. 141.)

hat, löst man das Gemenge von essigsaurem Natron und essigsaurem Kali wieder in destilliertem Wasser auf und setzt eine Auflösung von antimonsaurem Kali [1]) hinzu. War Natron zugegen, so fällt dieses dadurch als antimonsaures Natron nieder, welches man auswässert und glüht. Da es in 100 Theilen aus 84,39 Antimonsäure und 15,61 Natron besteht, so lässt sich hiernach die Menge des letzteren berechnen. Man kann auf diese Weise noch ⅛ % Soda nachweisen.

Eine etwas umständlichere Methode einen Sodagehalt in der Pottasche zu bestimmen, hat Pagenstecher [2]) angegeben.

Besondere Beachtung verdient Pessier's Natrometer [3]), ein Aräometer zur Ermittelung des Natrongehaltes in der Pottasche. Die Anwendung desselben beruht darauf, dass ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron beim Behandeln mit Wasser eine Lösung von grösserem specifischen Gewichte gibt, als reines schwefelsaures Kali, theils weil sich das schwefelsaure Natron in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali löst, theils weil die Löslichkeit des schwefelsauren Kalis durch das Vorhandensein von schwefelsaurem Natron erhöht wird.

Soda.

10. Soda, $Na\ddot{C}$ = 58,58 Na und 41,42 $\ddot{C}$. Sie muss gereinigt und wasserfrei sein. Letzteres erreicht man durch eine Calcination; verwendet man krystallisierte Soda, so muss die Calcination in sehr gelinder Wärme (nicht in der Hitze) beginnen, bis der grösste Theil des Wassergehalts erst abgeschieden ist. Sie kann auf gleiche Art, wie die Pottasche, auf ihren Gehalt an kohlensaurem Natron geprüft werden (pag. 97). Nur wiegt man 242 Probierpfund calcinierte Soda zu einer Probe ein, damit jedes Pfund der entwichenen Kohlensäure einem Procente

---

[1]) Das antimonsaure Kali erhält man beim Verpuffen von 1 Theil Antimon mit 6 Theilen Salpeter, Auslaugen der Masse mit kaltem Wasser und Behandeln mit Wasser in der Siedhitze. Dabei löst sich neutrales antimonsaures Kali auf und ein saures Salz bleibt zurück. Die Auflösung des ersteren wird durch Filtration vom Rückstande getrennt.

[2]) Erdmann, J. f. pr. Ch., XLII. 137.

[3]) Dingler, polyt. Journ., CXXIII. 135.

kohlensauren Natrons entspricht. Wiegt man 2,41 Gramm Soda ein, so entsprechen die Cubikcentimeter entwichener Kohlensäure den Procenten an kohlensaurem Natron.

Bei Anwendung eines Titrierverfahrens wendet man eine Probeschwefelsäure an, von welcher 100 C.C. Masstheile genau 5 Gramm kohlensaures Natron sättigen. Es geben dann die verbrauchten Raumtheile unmittelbar den Gehalt an kohlensaurem Natron an.

Soll Oxalsäure als Probesäure dienen, so wiegt man 5,32 Gramm Soda ab (pag. 99).

Die käufliche Soda ist ausserdem nicht selten durch etwas unterschwefligsaures und schwefligsaures Natron verunreinigt, welche man daran erkennt, dass die Auflösung einer solchen Soda eine mit wenig chromsaurem Kali gefärbte Schwefelsäure grün färbt.

Enthält die Soda kaustisches Natron, daran erkennbar, dass ihre Lösung nach Zusatz von überschüssigem Chlorbarium alkalisch reagiert, so verfährt man behuf Prüfung derselben auf folgende Weise: 2,41 Gramm der wasserfreien Soda werden mit etwa 3 Theilen reinem Quarzsand und etwa $\frac{1}{3}$ gepulvertem kohlensaurem Ammoniak zusammengerieben, mit Wasser befeuchtet und nach einiger Zeit zur Austreibung allen Wassers und Ammoniaks gelinde erhitzt. Nach dem Erkalten bringt man die Masse in den Kohlensäureapparat.

Um einen Gehalt von Schwefelnatrium oder unterschwefligsaurem Natron in der Soda bei der Probe unschädlich zu machen, mischt man zuvor etwas chromsaures Kali in Auflösung hinzu, wodurch jene Beimengungen zerstört werden.

Die Soda kann in einzelnen Fällen die Pottasche bei den dokimastischen Proben vertreten. Im Allgemeinen steht die Soda der Pottasche jedoch als flussbefördernder und besonders als Entschwefelungsmittel nach; so kann sie z. B. bei den Bleiproben die Pottasche als Entschwefelungsmittel nur unvollständig ersetzen.

Malaguti und Durocher ziehen das durch Calcination von doppeltkohlensaurem Natron erhaltene kohlensaure Natron wegen geringeren Silbergehaltes der calcinierten Soda vor. Die

französischen Dokimasten bedienen sich meist der billigen Soda, die deutschen mehr der Pottasche.

Soda-Analysen nach **Muspratt** und **Danson** [1]) [I., II., III.] und **Unger** [2]) [IV.]:

	I.	II.	III.		IV.
Kohlensaures Natron	77,08	78,55	28,89	. . . .	37,8
Schwefelsaures Natron	5,11	1,70	0,82	Natron	1,6
Kieselsaures Natron	2,40	0,25	—	Thonerde	1,2
Natronhydrat	4,88	4,15	8,27		
Schwefelnatrium	0,63	—	0,40		
Chlornatrium	7,13	5,62	3,07	. . . .	0,4
Kohlensaures Kali	0,20	—	—		
Kohlensaurer Kalk	0,32	0,33	14,22	Kalk	8,5
Kalkhydrat	—	—	9,24	Magnesia	0,8
Schwefelcalcium	0,20	—	25,86	. . . .	40,0
Kiesels Magnesia	—	—	2,03	Kieselerde	5,0
Eisenoxyd	0,32	0,27	—	Schwefeleisen	1,2
Phosphorsaure Erden mit Eisenoxyd und Thonerde	—	—	6,23	Braunkohle	2,6
Wasser	1,06	8,65	0,99		
Kohle, Sand	0,66	0,48	—		
	99,99	100,00	100,02		

I. Calcinierte Soda für Seifensieder. II. Desgl. für Spiegelfabrikanten. III. Rohe Soda. IV. Rohe Soda.

Nach **Fresenius** und **Will** enthielt Niederländische Soda 83,5 kohlensaures Natron; Casseler Soda 89,7 kohlensaures Natron und 3,05 Ätznatron; Englische Soda 81,5 kohlensaures Natron und 2,76 Ätznatron.

Schwarzer, weisser und roher Fluss.

11. **Schwarzer Fluss, weisser Fluss, roher Fluss.** Diese Flussmittel gehören zu den ältesten, welche die Probierer anwandten. **Weissen Fluss** erhält man, wenn gleiche Theile Weinstein und Salpeter, **schwarzen Fluss**, wenn 1 Theil Salpeter mit 2—3 oder mehr Theilen verpufft werden. Gewöhnlich nimmt man 1 Theil Salpeter und $2^1/_2$ Theile Weinstein. Die feingestossenen und genauen Gemenge zu beiden Flüssen nennt man, ehe sie verpufft worden, **rohen Fluss**.

---

[1]) **Liebigs** Jahresber. CXXIII. 135.

[2]) **Erdmann**, J. f. pr. Ch. LVII.

Nachdem Salpeter und Weinstein für sich fein gepulvert und gesiebt sind, werden sie genau zusammengerieben und das Verpuffen auf die Art ausgeführt, dass man das Gemenge nach und nach in einen vorher bis zu schwacher Rothgluth erhitzten Thontigel trägt, welcher nach jedem Nachtragen leicht zugedeckt wird. Man kann auch, doch weniger gut, schon die Verpuffung einleiten, wenn man den rohen Fluss in einem bis etwa zu $\frac{2}{3}$ damit angefüllten Tiegel mit einer glühenden Kohle oder einem solchen Eisen berührt. Das Verpuffen kann nur im Freien oder unter einer sehr gut ziehenden Esse vorgenommen werden, da die Weinsteinsäure mehrere verschiedene empyreumatische flüchtige Körper bei ihrer Zersetzung in Menge entwickelt.

Beim weissen Flusse reicht der Salpeter vollständig aus, um alle bei der Verkohlung des Weinsteins sich bildende Kohle zu verbrennen und es ist deshalb das Product nach dem Verpuffen kohlensaures Kali und zwar fast ganz reines, wenn gereinigter Weinstein und reiner Salpeter angewendet wurden. Bei ungereinigtem Weinstein und Salpeter enthält das entstehende neutrale kohlensaure Kali mehrere, bis etwa 10 Procente kohlensaure Kalkerde aus dem Weinstein und alle Nebenbestandtheile des Salpeters. Nur wenn das Verpuffen in sehr hoher Temperatur vorgenommen wurde, hat man wohl Cyankalium im weissen Flusse wahrgenommen. Dieser Bestandtheil ist keineswegs schädlich, sondern er vermehrt die zersetzende und reducierende Wirkung. Im Übrigen wirkt der weisse Fluss der Pottasche völlig gleich und wird solche daher fast ganz allgemein dem weit theurern weissen Flusse vorgezogen.

Beim schwarzen Fluss erreicht die Salpetermenge nicht zur Verbrennung aller Kohle aus dem Weinsteine hin; es bleiben daher, je nachdem man 2, $2\frac{1}{2}$ oder 3 Theile Weinstein genommen hat, etwa 5, 8 bis 12 Procente Kohle nach dem Verpuffen im schwarzen Flusse zurück, welche mit dem entstandenen neutralen kohlensauren Kali auf die innigste Weise vermengt sind, inniger als durch ein mechanisches Ineinanderarbeiten zu erreichen möglich wäre. Die Kohle hindert bei der Anwendung des

Flusses das Flüssigwerden der Probe nicht und soll sie die Reduction der Metalloxyde bewirken oder befördern.

Schmelzung und Reduction, mitunter auch Entschwefelung sind da Zweck, wo man schwarzen Fluss anwendet, und je nach der speciellen Beschaffenheit der Proben kann entweder ein grösseres oder geringeres Verhältnis der Kohle zum kohlensauren Kali vortheilhafter sein, wonach es sich dann richtet, ob man 2, 2½, 3 oder mehr Theile Weinstein auf 1 Theil Salpeter anzuwenden hat. Als allgemeine Regel kann man angeben: je strengflüssiger die Probe, desto mehr Kali; je mehr zu reducierendes Metalloxyd, desto mehr Kohle und zwar um so mehr davon, je mehr Sauerstoff das Oxyd enthält.

In vielen Fällen reicht man statt des schwarzen Flusses mit einer Mengung von Pottasche und Holzkohlenstaub in einem passlichen Verhältnis zu einander recht gut aus, besonders wenn die Mengung vor der Anwendung durch ein Sieb geschlagen oder sonst sehr innig gemacht wird. Statt des Kohlenstaubes kann man auch wohl eine entsprechende, etwa 2—4fach grössere Menge Mehl mit der Pottasche versetzen, welches sich aus den oben angegeben Eigenschaften des Stärkemehls (p. 93) erklärt.

Gemenge von Pottasche und Mehl statt schwarzen Flusses.

Ein Gemenge von 100 Theilen gereinigter Pottasche und 10—15 Theilen Waizen- oder Roggenmehl zieht man in dem Falle dem schwarzen Flusse vor, wenn der Weinstein Gyps oder der Salpeter schwefelsaure Salze enthält, welche in manchen Fällen auf die Probe nachtheilig einwirken können. So bildet sich bei Gegenwart eines reducierend wirkenden Zuschlages leicht Schwefelnatrium, welches z. B. bei Kupferproben zur Verschlackung von Kupfer Veranlassung gibt.

Als ganz allgemeine Regel für die Anwendung des schwarzen Flusses und der ihm ähnlich oder gleich wirkenden Gemenge hat man zu beobachten, dass die Probiergefässe nie mehr als zu ⅔ angefüllt werden dürfen, da stets das Schmelzgut sich aufblähet, d. h. gasförmige Körper entwickelt, wenn Kohle zugegen ist.

Schwarzer und weisser Fluss ziehen noch um etwas leichter Feuchtigkeit an, als Pottasche. Sie müssen daher noch sorgfältiger als diese, z. B. in einer verkorkten Glasflasche, aufbewahrt

werden, oder noch besser und auch allgemein in Anwendung ist es, nur die Gemenge zu denselben, den rohen Fluss, in Vorrath aufzubewahren und erst zum jedesmaligen Gebrauche den Bedarf zu verpuffen. Nach dem Verpuffen muss der fertige Fluss erst nochmals zerrieben und durch ein Drathsieb gesiebt werden.

Gewöhnlich genügt es, zu diesen Flussmitteln guten rohen Weinstein zu nehmen. Dagegen wird der Salpeter nur so rein verwendet, dass er mindestens 90 und einige Procente reines salpetersaures Kali enthält.

Kalisalpeter.

12. Kalisalpeter, $\dot{K}\dddot{\ddot{N}}$ = 46,56 $\dot{K}$ und 53,44 $\dddot{\ddot{N}}$. Sein Gebrauch für die dokimastischen Proben, ausser zu schwarzem Fluss, ist sehr eingeschränkt; ist er unrein, so ist es leicht, ihn durch Umkrystallieren so weit zu reinigen, dass er nur 2—3 % fremdartige Theile (namentlich Kochsalz) zurückhält.

Prüfung des Salpeters auf den Gehalt an salpeters. Kali.

Die zur Zeit in der Technik angewandten Salpeterproben [1]), welche die Bestimmung des Gehaltes an reinem salpetersauren Kali bezwecken, lassen in Betreff ihrer Genauigkeit viel zu wünschen übrig. Dieses hat seinen Grund in den chemischen Eigenschaften der Salpetersäure, des Kalis und des Natrons, welche, im Salpeter gewöhnlich zusammen vorkommend, durch Reagentien nur unvollständig ausgeschieden werden können, was namentlich von Natron und der Salpetersäure gilt.

Eine Prüfung des Salpeters auf seinen wirklichen Gehalt an salpetersaurem Kali hat, ausser für seine Anwendung als Probiermaterial, mitunter noch ein anderweitiges Interesse, so z. B. für den Bergmann behuf der Bereitung des Grubenpulvers, für den Eisenhüttenmann behuf Anfertigung der Emaillen &c. Von den zur Prüfung des Salpeters vorgeschlagenen Methoden ist

Huss' Probe.

a. die von Huss angegebene und in fast alle Lehrbücher der technischen Chemie übergegangene am einfachsten. Sie beruht darauf, dass für ein und dieselbe Menge Wasser der

[1]) Über Salpeterproben siehe: Werther in Erdmanns Journ. f. pr. Chemie. LII 298; Polyt Centr. 1851. 18. Lief. pag. 1125 — Ragsky im Jahrb. der k. k. geolog. Reichsanstalt 1851. Nr. 2, pag. 186. — Werther, die unorg. Chemie, 2. Abthl. 1852, pag. 18.

Sättigungsgrad desselben mit Salpeter von der Temperatur abhängt und deshalb eine Auflösung von unreinem Salpeter in heissem Wasser beim Erkalten um so eher krystallisiert, je weniger sie mit fremden Salzen verunreinigt ist. Diesen Sättigungsgrad hat Huss für eine bestimmte Wassermenge von 8—20¼° R. von ¼ zu ¼° ermittelt und das Resultat davon in eine Tabelle zusammengestellt, aus welcher man dann den Procentgehalt eines untersuchten Rohsalpeters an reinem Salpeter auf nachstehende Weise erfährt. Man löst 40 Theile des getrockneten Salpeters in 100 Theilen reinem, vorher auf 45° R. erwärmten Wasser in einem, zur möglichsten Verhütung der Wasserverdunstung mit einer Glasplatte bedeckten Becherglase auf. Die Glasplatte hat ein Loch, durch welches demnächst das Thermometer eingebracht werden kann. Das Abwägen der Substanzen geschieht auf der Waage Fig. 7 Taf. I. Man giesst das heisse Wasser in das tarierte Becherglas und thut, nachdem die Wassermenge abgewogen, den vorher gewogenen Salpeter unter stetem Umrühren bis zur Auflösung hinzu. Haben sich hierbei unlösliche Stoffe, zum Theil organischen Ursprungs beim rohen Salpeter, abgesetzt, so muss die Lösung durch Filtration geklärt werden. Jetzt bringt man in die Auflösung ein sehr empfindliches, in ¼ Grade eingetheiltes Thermometer; man muss dieselbe beständig umrühren, damit sich ihre Temperatur nicht auf der Oberfläche und an den Gefässwänden tiefer als in der Mitte erniedrigt, weshalb man auch das Becherglas auf eine dicke Papierunterlage auf Holz stellt. Man beobachtet den Augenblick, in welchem der Salpeter zu krystallisieren anfängt, und bemerkt zugleich am Thermometer die Temperatur, welche die Salzlösung in diesem Moment hat. In der nachfolgenden, von Huss entworfenen Tabelle lässt sich dann der Salpetergehalt in der der Prüfung unterworfenen Salpetermenge erkennen. Sollte eine Probe bei + 8° R. nicht krystallisieren wollen, so ist der Salpeter sehr unrein. Man untersucht ihn dann, indem man denselben mit gleichen Theilen ganz reinen Salpeters mengt und aufs Neue derselben Prüfung unterwirft, von deren Resultaten man den zugesetzten Salpeter in Abzug bringt. Für die Ausübung dieser Proben ist zu bemerken, dass der Salpeter

sehr fein aufgerieben sein muss, damit er sich schnell in der abgewogenen Wassermenge auflöse. Man darf ferner nicht zu kleine Quantitäten zu einer Probe abwiegen. 2½ Loth. Civilgewicht Salpeter und 6¼ Loth Wasser oder 5 Loth Salpeter und 12½ Loth Wasser sind passliche Quantitäten. Während des Auflösens und Filtrierens muss man eine Wasserverdampfung vermeiden, daher das Wasser nicht zu hoch (über 50—55°) zu erwärmen ist, weil sonst der Gehalt unrichtig zu hoch ausfällt, welches auch der Fall ist, wenn man während des Abkühlens nicht gut umrührt. Am geeignetsten sind mit Alkohol gefüllte Thermometer, weil sich in den betreffenden Temperaturgraden Alkohol 8mal mehr ausdehnt, als Quecksilber, mit ersterem gefüllte Thermometer also ein genaueres Ablesen möglich machen. Die nachfolgende Tabelle hat den Fehler, dass bei ihrer Entwerfung übersehen wurde, dass Wasser, welches bereits Kochsalz aufgelöst enthält, mehr Salpeter auflöst als ganz reines; sie gibt daher bei unreinerm, stark mit Kochsalz verunreinigtem Salpeter zu wenig an letzterem an [1]). Nach Longchamp nehmen 100 Gr. einer bei + 18° C. gesättigten Salpeterlösung bei Zusatz von 10 Gr. Chlornatrium noch 0,744 Gr., bei Zusatz von ferneren 10 Gr. Chlornatrium noch 1,267 Gr. und (als Höchstes) bei Zusatz von 26,85 Gr. Chlornatrium noch 3,22 Gr. Salpeter auf. Dieser Fehler gleicht sich aber für die Praxis dadurch aus, dass man beim Reinigen und Umkrystallisieren aus solchen unreinen Sorten auch nicht mehr Salpeter gewinnt, als die Probe angibt, indem eine dem beigemengten Chlornatrium entsprechende Salpetermenge grösstentheils verloren geht.

Bei einem Gehalte an Natronsalpeter erfolgt die Krystallisation früher, so dass der Gehalt an Kalisalpeter zu hoch gefunden wird. Nach Ragsky beginnt ein Gemenge von 95 % Kalisalpeter und 5 % Natronsalpeter bei 20° R. zu krystallisieren, was nach der Tabelle 98,8 % Kalisalpeter entspricht.

---

[1]) Vergleiche noch Karsten: Über das merkwürdige Verhalten, welches die Salze bei ihrer gemeinschaftlichen Auflösung im Wasser befolgen. Berlin 1841.

Wenn eine Auflösung des gewöhnlichen Salpeters bei nachstehenden Graden nach dem 80theil. Thermomet. zu krystallisieren anfängt:	so sind in 100 Theilen des untersuchten Salpeters an reinem salpetersauren Kali nachstehende Gewichtstheile enthalten:	Fortsetzung. Grade nach Réaumur	Fortsetzung. Salpeter-Procente
Réaumur + 8	55,7	+ 14¼	75
8¼	56,3	14½	75,9
8½	57	14¾	76,8
8¾	57,7	15	77,7
9	58,4	15¼	78,6
9¼	59,1	15½	79,6
9½	59,8	15¾	80,5
9¾	60,5	16	81,5
10	61,3	16¼	82,4
10¼	62	16½	83,4
10½	62,8	16¾	84,4
10¾	63,5	17	85,4
11	64,3	17¼	86,4
11¼	65	17½	87,4
11½	65,8	17¾	88,4
11¾	66,6	18	89,5
12	67,4	18¼	90,6
12¼	68,2	18½	91,7
12½	69	18¾	92,9
12¾	69,8	19	94
13	70,7	19¼	95,2
13¼	71,5	19½	96,4
13½	72,4	19¾	97,6
13¾	73,2	20	98,8
14	74,1	20¼	100

Gay-Lussacs Probe.

b. Eine andere von Gay-Lussac herrührende Methode der Salpeteruntersuchung besteht darin, das salpetersaure Kali in kohlensaures Kali zu verwandeln und dessen Menge, wie bei der Pottaschenprobe, durch titrierte Schwefelsäure zu bestimmen. 2,369 Gr. Salpeter werden mit 1 Gr. geglühtem Kienruss und, zur Mässigung der Verbrennung, mit 12 Gr. geglühtem und fein zerriebenem Kochsalz innig gemengt und in einem Platintiegel über der Spirituslempe bis zum Glühen erhitzt. Nach dem Erkalten zieht man die geglühte Masse mit Wasser aus und versetzt die Lösung mit titrierter Schwefelsäure oder Oxalsäure. Erstere ist durch Vermischen von 70 Gr. Engl. Schwefelsäure mit 600 Gr. Wasser dargestellt, welcher Mischung nachher noch so viel Wasser zugesetzt wird, dass gerade 100 Masstheile 6,487 Gr. Pottasche sättigen, wo dann die verbrauchten Raumtheile unmittelbar den Procentgehalt an kohlensaurem Kali angeben. — Diese

Probe ist hinreichend genau und führt bei vorhandener Probesäure schnell und sicher zum Ziel.

Zuweilen hat man einen Rohsalpeter noch auf den Gehalt an nachstehenden Beimengungen zu prüfen:

Prüfung auf Verunreinigungen.

a. **Wasser.** Von dem lufttrocknen, fein geriebenen Salpeter werden 20 Gramm (circa 547 Probierpfd.) ½ Stunde lang in einem Porzellantiegel bei 120° C. erhitzt und der Gewichtsverlust als Wasser berechnet.

b. **Mechanische Beimengungen.** Die bei der vorigen Probe erhaltene trockene Substanz wird in heissem Wasser gelöst, auf ein im Wasserbade getrocknetes Filter gebracht, der Rückstand mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen und derselbe nebst Filter bei 120° C. getrocknet und gewogen. Nach Abzug des Filtergewichts ergibt sich das, gewöhnlich 2—5 % betragende, Gewicht des Rückstandes (Thon, Sand, Kalk, Eisenoxyd &c.).

c. **Kalk- und Talkerde.** Aus dem vorigen Filtrat werden in der Siedhitze durch kohlensaures Natron Kalkerde und Magnesia als kohlensaure Salze ausgeschieden, diese in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und durch Kleesäure die Kalkerde ausgeschieden. Man filtriert und fällt aus dem Filtrat die Magnesia durch phosphorsaures Natron in bekannter Weise. Bei ostindischem, schon einmal krystallisiertem Rohsalpeter schwankte der Gehalt an Kalkerde zwischen 0,218 und 0,265 %, der Magnesiagehalt zwischen 0,263—0,28 %.

d. **Chlor.** Man löst 2—3 Gramm (55—82 Probierpfd.) Rohsalpeter in etwa 30 Gramm reinem warmem Wasser in einem Glase mit eingeriebenem Stöpsel auf und bestimmt den Chlorgehalt mittelst einer titrierten Lösung von salpetersaurem Silber. Diese wird dadurch bereitet, dass man 4,793 Gramm salpetersaures Silberoxyd in 1000 Volumtheilen der Bürette (Taf. IV. Fig. 95) Wasser löst; jeder Theilstrich der Bürette entspricht dann 0,001 Gramm Chlor. Man versetzt die mit Salpetersäure stark angesäuerte und erwärmte Lösung des Rohsalpeters allmählig mit der Silbersolution, schüttelt nach jedem Zusatze stark und lässt ihm ein wenig Ruhe. Die durch die Probe ermittelte Menge Chlor wird auf ⅔ Chlorkalium und ⅓ Chlornatrium berechnet, so dass

1 Theil Chlor = 1,927 Theilen Chlormetallen entspricht, wovon 1,285 Chlorkalium und 0,642 Chlornatrium sind. Erfahrungsmässig sind nämlich im ostindischen Rohsalpeter Chlornatrium und Chlorkalium in dem angegebenen Verhältnis vorhanden.

e. Schwefelsäure. Nachdem die vorige Lösung vom gefällten Chlorsilber abfiltriert, oder besser 6—8 Gramm Rohsalpeter wie vorher in Auflösung gebracht worden, fällt man die Schwefelsäure mittelst einer titrierten Barytlösung aus der schwach mit Salzsäure angesäuerten, stark verdünnten und kochend heissen Salpeterlösung aus. Wendet man eine Lösung von 3,26 Gramm salpetersaurem Baryt in 2000 Volumtheilen (der Bürette) Wasser an, so entspricht jeder Theilstrich 0,0005 Gramm Schwefelsäure. Nach dem jedesmaligen Fällen muss geschüttelt werden. Der Gehalt an Schwefelsäure schwankte im ostindischen Rohsalpeter zwischen 0,055—0,11 %.

f. Salpetersaures Natron. Die Quantität dieses Salzes nur einigermassen genau nachzuweisen, hat grosse Schwierigkeiten, was ein um so grösserer Übelstand ist, als jetzt bisweilen Rohsalpeter absichtlich mit Natronsalpeter gemischt oder aus letzterem und Pottasche dargestellt wird, und daher mit mehr oder weniger Natronsalpeter verunreinigt ist. Zur Ermittelung desselben sind folgende Methoden angegeben:

α. In der Spandauer [1]) Pulvermühle macht man Gemenge vom reinsten Kalisalpeter mit verschiedenen Mengen Natronsalpeter, setzt diese mit der Probe Rohsalpeter über ein unter einer Glasglocke befindliches Gefäss mit Wasser und versucht nach einiger Zeit, mit welcher von den Normalproben die untersuchte Probe im Gewicht übereinstimmt.

Die Probe gibt nur dann vergleichbare Resultate, wenn keine anderen Wasser anziehenden Salze (Chlormagnesium, Chlorcalcium) vorhanden sind.

β Longchamps Methode beruht auf der Zersetzung des Natronsalpeters durch Chlorkalium in Chlornatrium und salpetersaures Kali. Man versetzt den Salpeter mit Chlorkalium und siedet die Lösung zu wiederholten Malen ein, wobei sich zuerst

---

[1]) Archiv. f. d. Offiz. d. Preuss. Artill.- u. Ingen.-Corps. Bd. II. p. 22.

Kochsalz und dann Salpeter abscheidet, welcher gewaschen, bei 150° C. getrocknet und gewogen wird. Eine ähnliche Methode empfiehlt Werther [1]).

γ. Nach Ragsky ertheilt ein Natrongehalt einer mit Weingeist übergossenen und angezündeten Salpeterprobe eine gelbe Färbung. Wenn keine Erdensalze vorhanden oder dieselben ausgefällt sind, so gibt eine Auflösung von antimonsaurem Kali (pag. 102) in der Salpetersolution, besonders beim Erwärmen, einen Niederschlag, oft erst nach einiger Zeit.

Sicherer erkennt man das Natron, wenn man die Salpeterprobe mit gesättigter Auflösung von reinem Kalisalpeter auswäscht. Die gesättigte Flüssigkeit besitzt verhältnismässig einen grösseren Gehalt an salpetersaurem Natron, als wenn man die Probe in Wasser gelöst hätte. Lässt man von dieser Flüssigkeit auf einem Uhrglase eine kleine Quantität krystallisieren, so erkennt man den Natronsalpeter mittelst des Mikroscopes oder einer guten Loupe an der rhomboedrischen Form, während der Kalisalpeter Prismen und das Chlornatrium und Chlorkalium Würfel mit Treppen bilden.

Natronsalpeter (Chili- oder kubischer Salpeter), $\dot{Na}\,\dddot{N} = 36{,}60\ NaO + 63{,}40\ NO^5$ kann zuweilen statt des Kalisalpeters verwandt werden, z. B. bei Glühungen, bei Darstellung von Königswasser aus einem Gemenge von Natronsalpeter, Kochsalz und Schwefelsäure &c.

Schiesspulveruntersuchung.

Schiesspulver.

a. Der Wassergehalt wird durch Trocknen von 1 Probiercentner Pulver im Luftbade bei 100° C. oder im Wasserbade gefunden. Zwei Wägungen müssen übereinstimmen.

b. Zur Bestimmung des Salpeters wird 1 Probiercentner Pulver in einer Porzellanschale mit Wasser befeuchtet, zerrieben, mit Wasser auf ein Filter gebracht und mit heissem Wasser vollständig ausgelaugt. Das Filtrat wird in einer kleinen tarierten Porzellanschale unter öfterem Nachgiessen zur Trockne verdunstet, die trockene Masse einige Zeit bis zu 200° C. oder eben bis zum Schmelzen erhitzt und als Salpeter verwogen.

c. Um die Menge des Schwefels zu bestimmen, erhitzt

[1]) Werther, die unorgan. Chemie. 2. Abthl. 1852, p. 23.

man ein inniges Gemenge von 1 Probiercentner Pulver mit 1 Ctnr. Soda, 1 Ctnr. Salpeter und 5 Ctnr. verknistertem Kochsalz (zur Ermässigung der Pulverbrennung) in einem Platintiegel oder einem Thontiegel bis zum Glühen. Die schwefelsaure Salze enthaltende Masse wird nach dem Erkalten im Platintiegel in Wasser gelöst, mit Salpetersäure schwach übersättigt und durch Chlorbarium gefällt. Bei Anwendung eines Thontiegels muss die Masse zur Abscheidung der aufgelösten Kieselerde zuvor mit Salzsäure zur Trockne verdampft und wieder aufgelöst werden. Man erwärmt die Flüssigkeit, lässt sich den schwefelsauren Baryt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit aufs Filter, rührt den Niederschlag mit heissem Wasser auf, lässt wieder setzen und wiederholt die Operation einige Male, ehe man den Niederschlag selbst abfiltriert. Man verhütet dadurch, dass derselbe nicht theilweise durchs Filter geht.

Nach dem völligen Auswaschen wird der schwefelsaure Baryt auf dem Filter getrocknet, von letzterem abgelöst und, nachdem das Filter verbrannt worden, geglüht und gewogen. 100 Theile schwefelsaurer Baryt enthalten 13,71 Schwefel.

d. Der Kohlegehalt ergibt sich aus der Differenz. Die Beschaffenheit der Kohle lässt sich erkennen, wenn man durch Kochen des bei b. erhaltenen Rückstandes mit einer Lösung von Einfach-Schwefelkalium (ohne freies Kali) den Schwefel auszieht und die zurückbleibende Kohle vollständig auswäscht und trocknet.

Aus dem Gehalte an Salpeter lässt sich meist schon ein Schluss auf die Beschaffenheit des Pulvers machen, weshalb man sich zur raschen Ermittelung des Salpetergehaltes eines Aräometers bedienen kann, welches Procente an Salpeter anzeigt, wenn eine gewisse Menge Pulver mit einer gewissen Menge Wasser ausgelaugt wird. Die in Österreich von Becker eingeführten Aräometer sind für 400 Gran Pulver, 1 Pfd. Wasser und für die Temperatur von 14° R. oder 17,4° C. eingerichtet. Man erhält bis auf $\frac{1}{2}$ Procent genaue Resultate.

Zur Beurtheilung der Kraft des Pulvers sind noch dessen äussere Eigenschaften, Dichtigkeit, Grösse und Form der Körner mit in Rücksicht zu ziehen.

13. **Kochsalz**, NaCl = 39,66 Na und 60,34 Cl. Ausser zu den Silberproben auf nassem Wege dient es vorzugsweise bei Tiegelschmelzungen und wirkt hier theils den Fluss befördernd, theils auf eine eigenthümliche Art als Decke für ein Schmelzgut. Die Kochsalzdecke schmilzt gewöhnlich leichter (schon bei gewöhnlicher Rothgluth), als das Schmelzgut (die Beschickung) selbst, und hierdurch hindert oder erschwert sie, besonders im Anfange, den Luftzutritt zu den Proben. Ausserdem erschwert die Kochsalzdecke ein Aufblähen des Schmelzgutes und reinigt nicht allein die aus der Probe aufsteigenden Gase von etwa mit aufgerissenen mechanischen Theilchen, sondern sie wäscht auch, wenn ein Aufblähen stattgefunden hat, die Tiegelwände beim Niedersinken wieder ab, so dass an ihnen keine Theile des Schmelzgutes, besonders keine kleinen vereinzelten ausgeschiedenen Metallkügelchen, hängen bleiben können.

Kochsalz.

Das gewöhnliche Küchensalz ist im Allgemeinen für den Probierer genügend rein, obgleich es noch etwas durch schwefelsaure Salze, besonders aber durch Chlorcalcium und Chlormagnesium verunreinigt sein kann, welche letztern beiden Beimengungen das Feuchtwerden des Kochsalzes an der Luft durch Wasseranziehung hervorrufen. Selten pflegt auch ein geringer Eisengehalt zu fehlen. Theils um diese angezogene Feuchtigkeit zu entfernen, besonders aber, um ein Decrepitieren des Kochsalzes im Probentiegel selbst zu vermeiden, weil hierdurch mechanische Verluste durch ein Herausschleudern entstehen können, muss alles bei Schmelzungen anzuwendende Kochsalz zuvor einer dunkeln Rothgluth in einem Kasten von Eisenblech, etwa in der Form eines Kaffeebrenners, ausgesetzt werden, bis alles Verknistern (Verkrachen) aufgehört hat. Hierbei wird das Chlormagnesium zerstört und abgeknistertes Kochsalz pflegt keine Feuchtigkeit wieder anzuziehen.

Da sich Kochsalz bei Weisgluth, besonders im Luftzuge, leicht verflüchtigt [1]), so kann man aus dem Gewichte der bei Anwendung desselben erhaltenen Schlacke keine richtigen

[1]) Erdmann, J. f. pr. Chemie. II. 158.

Schlüsse ziehen; dieses gilt aus gleichem Grunde für mehrere Flussmittel.

Ist ein Gehalt des Kochsalzes an schwefelsauren Salzen nachtheilig, z. B. bei Verwendung desselben zu Kupferproben, so bedarf dasselbe einer Reinigung. Man versetzt die Lösung des Salzes in Wasser so lange mit einer Auflösung von Chlorbarium, als in einer abfiltrierten Probe durch dieses Reagens noch ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entsteht; sobald dieses nicht mehr der Fall ist, wird der gebildete Niederschlag nach einiger Zeit abfiltriert und das Filtrat in einer Porzellanschale zur Trockne gedampft, wobei man die sich oberflächlich bildenden Kochsalzkrusten öfters zerstört. Ein geringer Gehalt des Salzes an Chlorbarium schadet beim Schmelzen von Proben nicht.

Plattner [1]) hat den Einfluss des Kochsalzes auf einige Oxyde und schwefelsaure Salze nachgewiesen. Freies Bleioxyd und Zinkoxyd werden davon nicht verändert. Schwefelsaures Bleioxyd schmilzt damit bei Dunkelrothgluth zu einer klaren Flüssigkeit und gibt Dämpfe von Chlorblei, welche sich bei zunehmender Hitze vermehren und um so bedeutender sind, je stärker der Luftzug ist. Schwefelsaures Zinkoxyd verhält sich wie schwefelsaures Bleioxyd. Antimonoxyd und Antimonsäure mit Chlornatrium zur schwachen Rothgluth erhitzt, geben Dämpfe von Chlorantimon in nicht bedeutender Menge. Schwefelsaures Kupferoxyd schmilzt bei Dunkelrothgluth zu einer undurchsichtigen Masse von Kupferchlorid und schwefelsaurem Natron, ersteres wird bei Zutritt von Luft dampfförmig, jedoch schon bei schwacher Rothglühhitze unter Entwickelung von Chlor in Kupferchlorür umgeändert, welches etwas weniger flüchtig ist.

Borax.

14. Borax, $\dot{Na}\dddot{B}^2 + 10\dot{H} = 16{,}37\dot{Na}, 36{,}53\dddot{Bo}, 47{,}10\dot{H}$; und $\dot{Na}\dddot{Bo}^2 + 5\dot{H} = 21{,}41\ \dot{Na}, 47{,}79\ \dddot{Bo}$ und $30{,}80\ \dot{H}$. Derselbe enthält neben borsaurem Natron freie Borsäure und ist deshalb geneigt, sowohl Basen als Säuren aufzulösen, also damit basische und saure Doppelsalze zu bilden, welche alle bis zu einem gewissen Grade flüssig sind. Derselbe dient deshalb theils für

[1]) B. u. H. Ztg. 1854. p. 126.

sich, theils auch in Gemeinschaft mit Pottasche oder Soda als Auflösungsmittel für die in Erzen und Hüttenproducten enthaltenen Erden und schwer reducierbaren Metalloxyde, sowie zur Trennung verschiedener Arsenmetalle von einander. Er ist ebenfalls, wie Kochsalz, in der Weissgluth etwas flüchtig. Sein Gebrauch ist für sehr viele Proben erforderlich. Für die gewöhnlichen Zwecke genügt er von der Reinheit, wie er im Handel geliefert wird, nur muss er vor der Anwendung von seinem Wassergehalte befreit, calciniert, werden. Er kömmt mit 10 und mit 5 Atomen Krystallwasser verbunden vor; die erstere Sorte verwittert langsam an der Luft, überzieht sich mit einer weissen undurchsichtigen und mehlartigen Kruste und enthält 47,1 Procent Krystallwasser; die zweite Sorte krystallisiert in Octaedern, verwittert nicht und enthält nur 30 Procent Krystallwasser. Dieses Verhalten ist für die dokimastischen Proben selbst gleichgültig, aber für den Ankauf wichtig. Beim Calcinieren blähet sich der Borax durch das entweichende Wasser sehr stark auf und würde, ungebrannt benutzt, bei den Proben deshalb leicht mechanische Verluste herbeiführen. Wird Borax bei mässiger Rothgluth gebrannt, so bildet er eine poröse, leicht zerreibliche Masse, gebrannten oder calcinierten Borax. Bei noch etwas höherer und anhaltenderer Hitze verliert er die letzten Wassertheile und schmilzt zu einem wasserklaren Glase, dem Boraxglase, zusammen. Man wendet den Borax sowohl gebrannt als geschmolzen an. Letzteres ist vorzuziehen. Beim Schmelzen würde der Borax nicht verunreinigt werden, wenn man hierzu Tiegel von Silber oder Platin anwendete, doch schadet für die dokimastischen Zwecke die geringe Verunreinigung durch einen Thontiegel nicht, besonders wenn man in demselben Tiegel viele Schmelzungen nach einander anstellt und den Borax nicht unnöthig lange im Flusse erhält. Man wendet gern ein und denselben Tiegel wiederholt zum Calcinieren an, weil dann das Boraxglas nur wenig von den Bestandtheilen der Tiegelmasse verunreinigt wird. Man bringt die zu schmelzende Quantität von Borax nach und nach in den Tiegel ein, wenn die vorhergehende Portion eingegangen ist. Der geschmolzene Borax wird ausgegossen. Wird er auf die gewöhnlichen Eingussbleche ausge-

gossen, so muss er mit einem umgekehrten Tiegel oder Scherben bedeckt werden, weil er beim Erkalten stark rissig wird und zerspringt, wobei leicht ein Verlust durch Abspringen kleiner Theile entstehen würde; am kürzesten giesst man den Borax sogleich in den eisernen Mörser aus, in dem er zerstossen werden soll, und bedeckt diesen mit dem Schliessdeckel. Nach dem Zerstossen (nicht Zerreiben, weil er in diesem Falle leicht eisenhaltig wird) wird er durch ein Haarsieb geschlagen und in einem gut verschlossenen Gefässe aufbewahrt.

Phosphorsalz.

15. Phosphorsalz $(\dot{Na}, \dot{N}H^4, \dot{H})\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 8\,H = 14{,}90\,\dot{Na}$, $12{,}46\,\dot{N}H^4$, 4,29 basisches $\dot{H}$, $34{,}03\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ und 34,32 Krystallwasser. Enthält dasselbe Kochsalz, so muss es durch Umkrystallisieren davon getrennt, sowie vor der Anwendung durch Schmelzen von seinem Ammoniak- und Wassergehalt befreit werden. Die Wirkung des Phosphorsalzes ist der des Borax analog, nur kräftiger, indem die freie Phosphorsäure eine starke Auflösungskraft auf Basen äussert und damit mehr oder minder leicht schmelzbare Doppelsalze bildet. Das Phosphorsalz ist in der Dokimasie, z. B. zur Trennung des Nickels von Kupfer, neuerdings angewandt worden.

Flussspath.

16. Flussspath, Ca Fl = 52,57 Ca und 47,43 Fl. Es werden reine Stücke des Minerals ausgewählt und solche vor der Anwendung sehr fein zerpulvert. Der Flussspath wirkt bei den Proben, zu denen er verwandt wird, dem Boraxglase sehr ähnlich, jedoch erst in einer höheren Temperatur, als im Muffelofen erreicht werden kann. Obgleich er für sich nicht flüchtig ist, so wird er doch durch Kieselerde bei Weissgluth so zersetzt, dass flüchtiges Fluorsilicium gasförmig entweicht, während sich kieselsaure Kalkerde bildet. Das Gewicht einer bei seiner Anwendung erhaltenen Schlacke lässt demnach auf die Menge der in einem Probiergute enthaltenen Schlacke gebenden Bestandtheile keine sichere Schlüsse machen.

Glas.

17. Ordinäres weisses Glas. Es steht in seiner Schmelzbarkeit zwischen Flussspath und Borax. Da es aber eine bereits mehr oder weniger mit Kieselerde gesättigte Verbindung ist, so kann es häufig nur durch fast rein mechanische Wirkung

zur Beförderung der Schmelzbarkeit eines Probierguts beitragen. Es dient mehr selbständig als Schlacke oder als Decke. Seine Anwendung ist beschränkt, bei einzelnen speciellen Proben soll das Nähere darüber angegeben werden. Man wähle ein leichtflüssiges Glas, welches frei von leicht reducierbaren Metaloxyden ist, namentlich frei von arseniger Säure und Bleioxyd.

Glasanalysen:

	$\dddot{Si}$	$\dot{K}$	$\dot{Na}$	$\dot{Ca}$	$\dot{Mg}$	$\dot{Mn}$	$\dddot{Al}$	$\dddot{Fe}$
1	53,55	5,48	—	29,22	—	—	6,01	5,74
2	60,0	3,1		22,3	—	1,2	8,0	4,0
3	62,0	—	16,4	15,6	2,2	—	2,4	0,7
4	71,6	10,6	—	10,0	—	0,3	3,0	1,5
5	69,6	8,0	3,0	13,0	0,6	—	3,6	1,6
6	59,0	1,7	10,0	19,9	0,5	—	1,2	7,0
7	49,0	2,0	7,2	24,7	2,0	—	4,1	10,1
8	76,0	15,0	—	8,0	—	—	1,0	—
9	71,7	12,7	2,5	10,3	—	0,2	0,4	0,3
10	67,7	21,0	—	9,9	—	—	1,4	—
11	77,25	10,73	3,13	8,71	—	—	Spr.	Spr.
12	77,0	14,0	8,0	—	—	—	1,0	—
13	73,13	11,49	3,07	10,43	—	—	0,30	0,13
14	74,0	18,5	—	7,2	—	—	0,1	
15	67,85	29,98	2,06	9,41	—	—	0,88	
16	69,2	15,8	3,0	7,6	2,0	—	1,2	0,5
17	70,5	2,1	17,2	8,7	0,2	—	0,5	0,3
18	68,55	—	12,88	16,17	—	—	2,40	—
19	69,6	—	15,2	13,3	—	—	1,8	—
20	72,0	—	17,0	6,4	—	—	2,6	1,9
21	77,4	3,0	13,0	5,3	—	—	—	0,9
22	78,7	1,3	11,6	6,1	—	—	2,7	—
23	77,9	1,7	12,4	4,8	—	—	3,6	—
24	68,6	6,9	8,1	11,0	1,1	0,1	1,2	0,5

1—2. Französisches grünes Flaschenglas nach Dumas und Berthier.
3—5. Französisches grünes Arzneiflaschen-Glas nach Berthier.
6—7. Englisches grünes Flaschenglas nach Warington, durch Wein zersetzbar.
8—9. Weisses Böhmisches Hohlglas, ersteres nach Peligot.
10. Böhmisches Spiegelglas nach Peligot.
11. Böhmisches Becherglas nach Struve, wird von Säuren nicht angegriffen.
12. Desgl. nach Peligot.
13—14. Böhmische Verbrennungsröhren für die organische Analyse nach Rowney und Otto.

15. Petersburger Becherglas nach Struve, aus welchem durch Salzsäure 8 pCt Alkalien bei Digerierwärme ausgezogen werden.
16. Französisches Hohlglas.
17. Französisches Glas für die Geräthschaften der Laboratorien in Paris nach Salvetat.
18—19. Französisches Fensterglas.
20. Französisches Spiegelglas nach Berthier.
21—23. Englisches Spiegelglas.
24. Venetianisches Spiegelglas

Kalkerde.

18. Kalkerde. Der Anwendung der reinen Kalkerde als Zuschlag stehen für die gewöhnliche Praxis unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen, da sie zu schnell an der Luft verändert wird, d. h. Kohlensäure und Wasser anzieht. Man wendet daher stets eine sehr reine, fein gepulverte kohlensaure Kalkerde, $\dot{C}a\,\ddot{C} = 56{,}29\ \dot{C}a$ und $43{,}71\ \ddot{C}$ an, z. B. reinen Marmor, abgeknisterten reinen Kalkspath, auch wohl sehr reine Kreide. Ob der kohlensaure Kalk fremde (kohlensaure) Metallsalze enthält, zeigt sich am einfachsten durch ein Weissglühen desselben, wo er dann durch das Metalloxyd gefärbt wird. Kersten fand in mehreren farblosen durchsichtigen Kalkspathvarietäten von Freiberg 1—2 Procent kohlensaures Manganoxydul, auch viele der Harzer weissen Kalkspathe (auch solche von Andreasberg) zeigen durch die Farbe nach dem Brennen sehr auffallend einen Eisen- und Mangangehalt. Dergleichen Sorten sind als Zuschlag, besonders zu den Eisensteinsproben, völlig zu verwerfen. Eine andere sehr häufige Verunreinigung des natürlichen kohlensauren Kalkes ist kohlensaure Talkerde, Thonerde und Kieselerde. Die kohlensaure Talkerde kann oft nützlich sein und geringe Beimengungen von Thon- und Kieselerde schaden für die gewöhnlicheren Fälle nicht. Unreine Kalksteinsorten sind als Probiermaterial zu verwerfen, am geeignetsten sind die bei Bildhauerarbeiten abfallenden reinen Marmorstücke.

Die Kalkerde dient vorzugsweise, um ein für die Schlackenbildung günstiges Erdenverhältnis im Probiergute herzustellen; will man aus dem bei der Probe gefundenen Schlackengewichte Schlüsse ziehen, so hat man vor der Anwendung genau zu untersuchen, wie viel der vorliegende kohlensaure Kalk durch

anhaltende Weissgluth am Gewichte verliert. Für Untersuchungen auf Bildung von Silicaten und Schmelzbarkeit derselben muss der Kalkstein zuvor einer genauen Analyse unterworfen werden. Für die gewöhnlichen Eisensteinsproben genügt es, sich zu erinnern, dass reiner kohlensaurer Kalk 56 Procent reine Kalkerde enthält.

Thonerde, Thon.

19. Thonerde, Thon. Die Thonerde dient, wie die Kalkerde vorzugsweise als Zusatz, um ein für die Schlackenbildung günstiges Erdenverhältnis im Probiergute zu erreichen. Sie wird nicht im reinen Zustande verwendet. Man benutzt einen geschlämmten, sich weiss brennenden Porzellan- oder Pfeifenthon und hat für die gewöhnliche Anwendung zu berücksichtigen, dass diese Thonsorten mehr Kieselerde als Thonerde enthalten; manche Sorten enthalten auch geringe Mengen Talkerde, die weniger feuerfesten auch Kalkerde und Alkali. Die Thonarten sind meist durch Verwitterung von Schiefergesteinen entstanden. Einige derselben enthalten bis zu 20 Procent und nur die reinsten feuerfesten (pag. 71) einige 30 Procent Thonerde. Die Anwendung von Thonzuschlägen erweist sich in manchen Fällen deshalb vortheilhaft, weil die Thonerde als Säure und Base auftreten und deshalb als Ausgleichungsmittel für die nachtheiligen Extreme im Verkieselungszustande wirken kann. Will man den Thon blos als Bindemittel für die Anfertigung der Kohlentiegel benutzen so genügt die Überzeugung, dass er beim Brennen gar nicht oder nur höchst schwach gefärbt wird. Um einfache Schlüsse aus dem Gewichte der bei den Proben fallenden Schlacke auf die Menge der im Probiergute enthaltenen Schlacke gebenden Bestandtheile zu ziehen, genügt die Bestimmung, wie viel der Thon durch anhaltende Weissgluth am Gewichte verliert. Will man ihn zu Silicatbildungen von bestimmter Zusammensetzung benutzen, so müssen vorher seine Bestandtheile durch eine Analyse genau quantitativ ermittelt sein.

Kieselerde.

20. Kieselsäure, Quarz. Der Zusatz von Kieselerde bezweckt stets die Erzeugung eines Silicats. Ihre Anwendung wird bei den einzelnen Proben gezeigt. Man benutzt als Kieselsäure reine Quarzstücke, welche man scharf ausglüht und noch heiss im Wasser ablöscht, wodurch sie leichter pul-

verisierbar werden. Sollte man nur über einen Quarz verfügen können, welcher sich gelb oder röthlich brennt, so kann man das Eisenoxyd &c. durch Digerieren mit ordinärer (nicht chemisch reiner) Salzsäure und nachheriges Aussüssen entfernen. Für manche Proben, z. B. auf Blaufarbenglas, ist es nothwendig, dass zuvor jeder Eisengehalt auf diese Art entfernt wird. Alle Kieselerde muss sehr fein gepulvert und gesiebt angewendet werden. Für manche Schmelzversuche ist sie dann nochmals zur Entfernung aller Feuchtigkeit durchzuglühen. Über einige Silicate der Thon- und Kalkerde siehe die Proben auf Eisen.

Metallisches Arsen.

21. Metallisches Arsen. Dasselbe dient bei der Kobalt-, Nickel- und Kupferprobe zur Umwandlung der in der zu probierenden Substanz befindlichen Metalle in Arsenmetalle. Eine im käuflichen Arsen (Scherbenkobalt, Fliegenstein) fast immer enthaltene geringe Menge Arsensuboxyd und Schwefelarsen schadet nicht, wohl aber eine Beimengung von Arsenkies, welche sich an dem bedeutenden Rückstande zu erkennen gibt, der bei einer in einer einseitig geschlossenen Glasröhre vorgenommenen Sublimation zurückbleibt. In solchen Fällen wird das Arsen zur Reinigung in einen Hessischen Tiegel gethan, ein anderer Tiegel darauf gesetzt und die Fugen mit Thon verkittet. Man setzt die Tiegel so in ein ausgeschnittenes Stück Eisenblech ein, dass der obere Tiegel nicht von der Hitze getroffen wird und beim starken Glühen des unteren das sublimierte Arsen aufnimmt. Nach dem Erkalten des Tiegels wird die krystallinische Arsenkruste herausgenommen, gröblich gepulvert und in einem gut verschlossenen Gefässe aufbewahrt.

Blei.

22. Blei. Dasselbe muss möglichst rein, besonders frei von Gold, Silber, Kupfer und Antimon sein. Spuren einiger dieser Metalle enthält das Blei des Handels stets, und in manchen Fällen sind sie auch unschädlich. Am unschädlichsten sind sehr geringe Mengen von Kupfer und Antimon, und können sie vernachlässigt werden. Wird jedoch in einem Bleie der Kupfergehalt merklicher, was man schon nach dem Abtreiben desselben auf der Capelle erkennt, welche sich dann mehr oder weniger grünlich oder schwärzlich gefärbt zeigt, so ist es als Probiermaterial zu verwerfen. Ein Antimongehalt zeigt sich

Verunreinigungen.

bei der Behandlung des Bleis mit verdünnter reiner Salpetersäure als weisser unlöslicher Rückstand. Ein mehr als sehr geringer Gehalt an Antimòn ist noch schädlicher als ein Kupfergehalt und macht das Blei für den Probierer unanwendbar. Ein sehr geringer Gehalt an **Silber** oder **güldischem Silber** macht das Blei für die Proben auf Silber nicht ganz unbrauchbar. Kein Blei des Handels ist völlig frei von Silber; je geringer dessen Menge ist, um so weniger wirkt es störend ein und um so anwendbarer ist das Blei für den Probierer. Stets aber muss man die Grösse dieses Gehalts an Silber oder güldischem Silber genau ermitteln, um ihn von den gefundenen Gehalten in Abzug bringen zu können. Dies geschieht gewöhnlich dadurch, dass man eine der zur Probe angewandten Bleimenge gleiche Quantität Blei (**Bleischwere**) ansiedet und abtreibt und das erhaltene Silberkorn beim Auswiegen der Probe zu den Gewichten legt, wie z. B. auf den **Oberharzer** Hütten, wo das Probierblei etwa ⅛ Loth Silber im Centner enthält.

In **Freiberg** wird das Probierblei für die Silberhütten dadurch gewonnen, dass man das Blei durch wiederholtes Abtreiben und Verfrischen, bei welchem ersteren man die zuletzt gefallene Glätte zurücklässt, reinigt. Solches Blei enthält in 100 Centnern etwa 0,5—1 Pfundtheil Silber, welcher geringe Gehalt nicht in Anrechnung gebracht wird. Von den Bleisorten des Handels ist das **Villacher**, das **Spanische** und das **Nordamerikanische** Blei das silberfreiste.

Darstellung von silberarmem Blei.

Könnte man kein Blei erhalten, welches silberfrei genug ist, so muss man sich solches besonders darstellen, und hierzu eignet sich vorzugsweise die schon von **Hjelm** [1]) angeführte Methode, nach welcher man bereits möglichst silberfreie **Bleiglätte** in einem Thontiegel zum dünnen Flusse bringt. Der Tiegel wird zuvor, damit er von der Glätte weniger angegriffen werde, mit Glas überzogen. Auf die Oberfläche der dünn fliessenden Glätte wird dann etwas Kohlenstaub gestreut, wodurch ein leichtes Aufbrausen entsteht und sich Blei reduciert, welches in Tropfen die geschmolzene Glätte durchdringt und ihren Silbergehalt auszieht.

---

[1]) von **Croll**, chem. Annalen. 1797. I. 371.

Dieses Aufstreuen von Kohlenstaub wird zu mehreren Malen wiederholt. Am Boden des Tiegels findet sich dann ein Bleiregulus, welcher den grössten Theil des Silbers enthält. Die Glätte wird im Kohlentiegel zu Blei reduciert, welches sich nun silberfrei genug erweisen wird, um als Probiermaterial verwendet werden zu können. Könnte man auch keine reine Glätte erhalten, so kann man sich das Probiergut aus reinem Bleiweiss darstellen, da dieses in mässiger Hitze in Bleiglätte zerlegt wird. Bei der Anwendung von gutem Bleiweiss ist man vor einer nachtheiligen Verunreinigung des Probierbleies durch Kupfer und Antimon gesichert. Ein Blei, welches Gold oder güldisches Silber enthält, ist für die Proben auf Gold ganz unzulässig.

Verwendung des Probierbleies als Kornblei,

Man verwendet das Probierblei entweder gekörnt, oder als grössere compacte Stücke, seltener als stärkeres Blech oder dünne Bleifolie. Um das Blei zu körnen, wird es in einer eisernen Giesskelle oder in einem Thontiegel geschmolzen und sobald es nur noch um etwas weniger heiss ist, als seine Erstarrungstemperatur beträgt, abgeschäumt und auf einen mit Kreide ausgestrichenen hölzernen Trog in Parthien von etwa 1—2 Pfund ausgegossen, dann auf demselben leicht in die Höhe geworfen und geschüttelt, so dass es sich in kleine eckige Körnchen beim Erstarren vertheilt. Statt des Troges bedient man sich auch wohl, um mechanischen Verlusten vorzubeugen, einer grossen hölzernen Büchse. Das auf eine dieser Arten erhaltene Kornblei muss nun, da es stets ungleichartig ausfällt, gesiebt werden, und die zu grossen Körner schmilzt man wieder um. — Zu tadeln ist der Vorschlag, die zu den Proben erforderliche Menge gekörntes Blei, sobald man viele Proben zu fertigen habe, dem Masse nach zu nehmen, statt auf der Waage abzuwiegen. Man erhält durch das Mass leicht falsche Gewichtsmengen und das Vorrichten dieser Bleimengen lässt sich füglich schon lange vorher vornehmen, ehe man die Proben anzustellen hat.

in compacten Stücken.

Will man das Probierblei in compacten Stücken verwenden, so giesst man in eisernen Formen dünne Zaine und schneidet von diesen das verlangte Gewicht ab. Bedarf man häufig gleich schwere compacte Bleistücke, so ist es sehr zweckmässig, eiserne Formen nach Art der Bleikugelformen anzuwen-

den, nur lässt man dann die Form so einrichten, dass mehrere ganze oder halbe Kugeln gleichzeitig gegossen werden können; auch muss man für verschiedene Gewichte der Bleistücke mit verschiedenen Formen versehen sein; z. B. für die Anstellung der Gold- und Silberproben auf der Capelle bedarf man höchstens 10 solcher Formen, welche Bleistücke von dem 2-, 3-, 4-, 6-, 8-, 10-, 12-, 14-, 16- und 32fachen Gewichte der Probiermark liefern.

Bleiglätte.

23. Bleiglätte, $\dot{Pb}$ = 92,83 Pb und 7,17 O. Ihrem Gebrauche liegen verschiedene Zwecke zum Grunde: man will durch sie die Bleimenge bestimmen, welche ein Brennmaterial zu reducieren vermag, oder man will durch ihren Zuschlag ein leichtflüssiges Silicat erzeugen oder man will sie, da sie bei verhältnismässigem Zusatze alle Schwefelmetalle zerlegt, als Entschwefelungsmittel benutzen und dergl. In Bezug auf die erforderliche Reinheit derselben gilt ebenfalls das beim Bleie Angeführte; auch kann sie nöthigenfalls auf die obige Weise entsilbert werden. Soll sie zur Ermittelung des Silbers in einem Probiergute dienen, so muss man ihren etwaigen Rückhalt an edlen Metallen dadurch ermitteln, dass man sie wie eine Bleiprobe behandelt und aus dem ausgeschiedenen Blei das Silber durch Cupellation abscheidet. Die Oberharzer Kaufglätte enthält etwa 0,062—0,125 Loth Silber im Centner. Ein Silberückhalt in der Probierglätte ist aber noch störender als im Probierbleie. Die Glätte muss gleichförmig in ihrer ganzen Beschaffenheit, frei von allen etwa eingemengten Bleikörnchen, wie auch fein aufgerieben und gesiebt sein.

Bleizucker.

24. Bleizucker, 56,7 $\dot{Pb}$, 27,1 $\bar{A}$ und 14,2 $\dot{H}$, wird der Glätte wegen seines weit geringeren Silbergehaltes vorgezogen. Malaguti und Durocher [1]) glühen denselben in einem Tiegel, giessen die geglühte Masse auf eine rothglühend gemachte Eisenplatte aus und calcinieren dieselbe mit Salpetersäure zur Umwandlung des reducierten Bleies in Oxyd.

---

[1]) Malaguti und Durocher, über das Vorkommen und die Gewinnung des Silbers, deutsch von Hartmann. Quedlinburg und Leipzig. 1851, pag. 3.

Pettenkofer [1]) zieht den Bleizucker noch deshalb der Glätte vor, weil er das Probiergut beim Schmelzen durchdringt und dessen Bleioxydgehalt durch den Kohlenstoff und Wasserstoff der Essigsäure reduciert wird. Das im statu nascenti sich ausscheidende fein zertheilte Blei äussert eine bedeutendere zersetzende Einwirkung auf das Probiergut, als das Blei in irgend einem andern Zustande. Der käufliche Bleizucker wird dadurch vorbereitet, dass man denselben so lange schmilzt, bis sich die Masse aufgebläht hat und wieder fest geworden ist, in welchem Zustande sie 66—70 Procent $\dot{P}b$, 28—30 Procent $\bar{A}$ und 1—4 Procent $\dot{H}$ enthält. In der geglühten Masse findet sich in der Essigsäure mehr als hinreichend Kohlenstoff vor, um das Bleioxyd zu reducieren. Bei zu grossem Gehalte an Kohlenstoff wird die Masse zu strengflüssig, in welchem Falle ein Salpeterzusatz vortheilhaft wirkt. Der von Pettenkofer untersuchte Bleizucker enthielt durchschnittlich 0,044 Loth Silber im Centner.

Bleiglas.

25. Bleiglas. Man versteht hierunter ein kieselsaures Bleioxyd, welches durch Zusammenschmelzen von 2—4 Theilen Glätte und 1 Theil Kieselerde gebildet wird. Beim Zusammenschmelzen hat man alles zu vermeiden, was eine Bleireduction veranlassen könnte. Es wurde in frühern Zeiten mehr angewandt als jetzt; es dient besonders da statt der Glätte als Zuschlag, wo man bei an Kieselerde armem oder ganz freiem Probiergute ein leichtes Durchfressenwerden der Tiegel befürchtet oder die Probe Erden und Metalloxyde enthält, welche mit Glätte allein weniger leicht geschmolzene Verbindungen geben, als wenn diese auch im Bleiglase Kieselerde mit zubringt. Hat man kein Bleiglas vorräthig, so genügt ein Zusatz von Kieselerde zur Glätte bei der Probe selbst.

Eisen.

26. Eisen. Es wird in der Form von bis $\frac{1}{4}''$ starken und einige Zolle langen Drahtstücken oder von vierseitigen Stäben, deren Oberfläche glatt und blank gefeilt ist, sowie in 1—2'' langen dünneren Drahtstiften, zu den Proben auf Kupfer verwendet; ferner in kleinen $\frac{1}{4}$—$\frac{3}{8}''$ langen und 2—$2\frac{1}{2}'''$ dicken Drahtstückchen von bestimmtem Gewichte, 10—40 Probierpfund,

[1]) Bergwerksfr. XI. 49. — Polyt. Centr. 1846, pag. 514.

zu den Proben auf Blei und Antimon. Für weitere Zwecke ist sein Gebrauch sehr eingeschränkt. Seltener gebraucht man kleine Nägel oder Feil-, Dreh- und Bohrspähne. Um es vor dem Rosten zu schützen, muss es trocken aufbewahrt werden.

Eisenhammerschlag.

27. Eisenhammerschlag, $\dot{F}e^6 \dddot{F}e$ = 75,68 Fe und 24,32 O. Seine Anwendung ist beschränkt und nur für die Proben auf Kupfer wichtig. Er muss rein gehalten und sehr fein gepulvert und gesiebt sein.

Kupfer.

28. Kupfer. Man bedarf ein möglichst chemisch reines, namentlich eisenfreies Kupfer zu den Manganerz- und den Eisenproben und kann es sich zu diesem Zwecke selbst aus reinem Kupfervitriol bereiten. In eine erwärmte, mässig concentrierte Lösung desselben, welche vorher mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert ist, wird ein blank abgefeiltes Stück Schmiedeeisen (etwa sehr starker Draht) so eingestellt, dass es ganz von der Flüssigkeit bedeckt ist. Man kann die Abfällung des Kupfers durch eine Wärme von etwa 33—40° C. beschleunigen. Das Kupfer wird mit heissem Wasser gut ausgesüsst, dann noch mit chemisch reiner Salzsäure ausgekocht, wieder ausgewässert und nach raschem Trocknen im Tiegel zusammengeschmolzen und in Zaine ausgegossen. Es muss nun zu dünnen Blechen ausgewalzt werden, welche man sorgfältig auf ihrer Oberfläche reinigt und in passende Streifen zerschneidet. Es muss trocken aufbewahrt werden. Vor dem Gebrauche ist es nöthigenfalls nochmals mit Salzsäure zu digerieren, damit alle etwa anhaftenden oxydierten Theilchen völlig entfernt werden, worauf man es mit Wasser abspült, auf einer mässig warmen Platte (Stubenofen) schnell trocknet und nun die nöthige Quantität abwiegt. Durch Niederschlagen von Kupfer aus Kupfervitriollösung auf z. B. eine Daguerreotypplatte bei Anwendung des galvanischen Stromes lässt sich chemisch reines Kupfer in cohärenter Form erhalten. Kann man bestes Russisches (Paschkow) Kupfer oder beste Schwedische dünne Kupferbleche erhalten, so ist eine Darstellung des Kupfers aus Kupfervitriol unnöthig, da diese Kupfer gar kein oder nur höchst unbedeutende Mengen Eisen enthalten. Zu den Kupfergaarproben auf der Capelle bedarf man kein chemisch

reines Kupfer, weil diese Proben bei dem reinsten Kupfer dennoch Resultate liefern, welche weit mehr differiren, als die Menge der in den bessern dünnen Kupferblechen des Handels vorhandenen fremden Bestandtheile beträgt. Doch hat man auch zu diesem Zwecke auf die Anwendung eines möglichst reinen Kupfers zu sehen.

Silber.

29. **Silber.** Das Silber, welches man zu den Goldproben verwendet, braucht nicht ganz chemisch rein zu sein; kleine Mengen von Blei und Kupfer schaden nicht, doch darf ihre Menge 2 Tausendtheile nicht übersteigen. Man kann demnach **brandfeines Silber** zu den Goldproben verwenden; dagegen muss es von Gold völlig frei sein. Es darf bei einer Prüfung, zu der man mindestens 3 Probiermark, besser noch etwas mehr, eingewogen hat, nicht die entfernteste Spur Gold erkennen lassen; beim Auflösen desselben in mässig starker, chemisch reiner Salpetersäure darf nicht eine Spur Rückstand bleiben. Man stellt sich dieses Silber, hat man kein goldfreies Brandsilber, selbst dar, entweder aus der salpetersauren Silberauflösung, welche man von vorgängigen Goldproben angesammelt hat, oder man löst brandfeines Silber in mässig starker und völlig reiner Salpetersäure auf und verdünnt dann die Auflösung mit wenigstens gleichem Volumen reinen Wassers. Nachdem man der Lösung zum Absetzen des Goldes Zeit gelassen hat, wird sie durch ein doppeltes Filter gegeben und nun durch eine klare Kochsalzlösung vollständig zersetzt. Das Chlorsilber wird mit reinem Wasser zu wiederholten Malen ausgewässert, bis dieses unverändert wieder abgegossen oder mit einem Heber weggenommen werden kann. Blutlaugensalz darf nicht die geringste röthliche Färbung mehr in ihm hervorbringen (Kupfer). Das gewonnene **Chlorsilber** kann auf nachstehende Art reduciert werden:

a. man legt in die feuchte Masse Eisen- oder Zinkstäbe, fügt Schwefelsäure in hinreichender Menge hinzu, um eine schwache Wasserstoffentwicklung zu unterhalten, und lässt sie einige Tage unangerührt stehen. Nach beendigter Zersetzung wird der Rest des Eisens odes Zinks weggenommen, das reducierte Silber zuerst mit schwefelsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser gut ausgesüsst. Darauf schmilzt man es nach dem Trocknen

mit calciniertem Borax, dem man Pottasche oder etwas Salpeter zusetzen kann, bei anfänglich langsam steigender Hitze im Windofen oder vor dem Gebläse ein, giesst es zu dünnen Zainen aus oder körnt es durch Eingiessen in bewegtes Wasser. Ist man nicht überzeugt, dass das zu benutzende Zink völlig von Blei frei ist, so ist Eisen zur Zersetzung des Chlorsilbers vorzuziehen. Hat man Gelegenheit, die Zaine unter einem Walzwerke bis zu Blechen von solcher Stärke auszustrecken, dass sich davon Theile mit der Scheere leicht wegnehmen lassen, so ist dieses einem Körnen bei weitem vorzuziehen. Die Körner müssen vor dem Abwiegen schwach geglüht werden, um alles Wasser aus den Poren auszutreiben. Die ausgeblechten Zaine müssen an der Oberfläche völlig rein abgekratzt werden.

b. Statt obiger Reduction kann man auch das Chlorsilber trocknen und dann mit schwarzem Fluss oder mit 70 Procent Kreide und 5—6 Procent Kohlenstaub vermengt im Tiegel reducieren. Die Reduction mit Kreide verlangt jedoch eine ziemlich starke Hitze. Das auf einem dieser Wege dargestellte Silber ist jedoch niemals ohne besondere vorgängige Prüfung als wirklich frei von Gold anzunehmen.

c. Nach Böttger wird das frischgefällte, gut ausgesüsste Chlorsilber in einer Porzellanschale mit einer hinreichenden Menge einer Auflösung von Soda (1 Theil krystallisierte Soda in 3 Theilen Wasser) überschüttet, ein dem Chlorsilber gleiches Quantum Stärkezucker hinzugesetzt und das Ganze zum Sieden gebracht. Nach wenig Minuten ist das Chlorsilber reduciert und das Silber erscheint als ein zartes, dunkelgraues Pulver, welches durch Decantieren ausgewässert, getrocknet und in einem Porzellantiegel geglüht wird.

Zu den Silberproben auf nassem Wege bedarf man absolut chemisch reines Silber. Man darf für die Darstellung desselben keine Mühe scheuen, da von der völligen Reinheit des Silbers ganz wesentlich die Verlässigkeit des Resultats abhängt, welches man durch diese nassen Proben erhält. Das Chlorsilber, welches man wie oben oder bei der Ausübung der nassen Silber-

probe selbst gewinnt, wird auf eine der oben angegebenen Arten reduciert. Es ist aber gewöhnlich nichts weniger, als schon völlig chemisch rein; es kann, besonders wenn man Chlorsilber von der nassen Silberprobe nahm, noch mit Gold, auch mit Spuren von Kupfer und Blei verunreinigt sein. Man muss das Auflösen des Silbers, Filtrieren der Lösung, Niederschlagen, Aussüssen und Reducieren des Chlorsilber noch 1—2mal wiederholen, um von der völligen Reinheit des Silbers überzeugt sein zu können. Gekörntes Silber ist für die nassen Silberproben nicht zu gestatten, man muss es in dünnen Blechen herstellen, welche sich leicht mit der Scheere zerschneiden lassen.

Kupferhaltiges Silber.

Kupferhaltiges Silber wird nach Wicke [1]) in Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure abgeraucht, mit Wasser verdünnt und beide Oxyde durch kohlensaures Natron im Überschuss in der Wärme gefällt. Die beiden kohlensauren Salze werden unter anhaltendem Kochen (10 Minuten) durch eine Traubenzuckerlösung resp. zu Kupferoxydul und metallischem Silber reduciert. Man filtriert, behandelt den Niederschlag noch feucht mit kohlensaurem Ammoniak in der Wärme, wodurch das Kupferoxydul ausgezogen wird. Diese Operation wird mit kohlensaurem Ammoniak so oft wiederholt, als sich die Lösung noch blau färbt; dann wäscht man das Silber durch Decantieren aus. Das Verfahren ist einfach und in kurzer Zeit auszuführen.

Zu einigen anderen Zwecken, z. B. zur Ansammlung des Bleies aus einem bleiarmen Probiergute bedarf man nur gutes brandfeines Silber.

Gold

30. Gold. Man bedarf reines Gold als Zusatz zur Untersuchung einiger Gold und Platin enthaltenden Legierungen, wie auch zu Controlversuchen für die Goldproben. Man stellt es aus einem bereits möglichst reinen Golde dar. Dieses wird zu einem Bleche ausgeplattet, in Königswasser mit Vermeidung eines unnöthigen Säurezusatzes in mässiger Wärme aufgelöst und die Lösung im Wasserbade so lange abgedampft, als noch saure Dämpfe entweichen. Hierauf verdünnt man die Lösung sehr

---

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. XCVIII. 143. 1856.

stark mit destilliertem Wasser und filtriert sie von dem ausgeschiedenen Chlorsilber ab. Diese Verdünnung mit Wasser ist wesentlich, weil sich Chlorsilber in starker Säure zwar zum Theil auflöst, aber durch gehörige Verdünnung mit Wasser sich wieder ausscheidet. Das Gold wird nun aus der Auflösung, welche man vorher mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzt hat, durch eine zugegossene Auflösung von reinem oxydfreien Eisenvitriol metallisch niedergeschlagen. Dabei erhitzt man die Lösung des Goldes sowohl, als die des Eisenvitriols bis auf etwa 70° C. und giesst letztere in erstere, und zwar anfangs in sehr geringen Mengen wegen der stattfindenden stürmischen Entwickelung von Stickoxydgas. Wird eine abfiltrierte Probe durch Eisenvitriol nicht mehr getrübt, so decantiert man die Flüssigkeit, oder zieht sie mit einem Heber ab und wäscht das in compacten Klumpen ausgeschiedene Gold aus, nachdem dasselbe wohl auch mit Salzsäure digeriert worden. Darauf schmilzt man es mit etwas Borax und Salpeter im Thontiegel zusammen. Hat man ein unreineres Gold zu obiger Arbeit nehmen müssen, so ist es gut, die Arbeit nochmals mit dem gewonnenen Golde zu wiederholen, um solches völlig rein zu erhalten. Kandelhardt [1]) wählt zur Auflösung ein von Kupfer freies Gold und bewirkt die Auflösung desselben in Königswasser, welches aus 2 Theilen Chlorwasserstoffsäure und 1 Theil Salpetersäure besteht und mit Wasser verdünnt wird, im Schatten an einem kühlen Orte ohne Erwärmung. Hierzu sind dann mehrere Wochen erforderlich. Er sucht einen Säureüberschuss zu vermeiden und hält die Auflösung in der Kälte für eine nothwendige Bedingung, um das Gold frei von Silber zu gewinnen, da auch erwärmtes Königswasser schon etwas Chlorsilber auflöst. Die gewonnene Auflösung wird vom Chlorsilber abfiltriert, mit dem mehrfachen Gewichte Wasser versetzt und bleibt dann mehrere Tage ruhig stehen, wodurch sich bisweilen nochmals ein schwacher Niederschlag absetzt, den man durch nochmaliges Filtrieren trennt. Die Lösung wird dann wieder mit Wasser verdünnt, darauf

---

[1]) Entwurf zur Instruction wegen eines gemeinsamen Probierverfahrens beim Golde unter den Zoll- und Münz-Vereins-Staaten. Berlin 1841.

mit einer Auflösung von Eisenvitriol versetzt und wie oben weiter behandelt.

Levol hat ein Verfahren angegeben [1]), reines Gold zu erzeugen und dabei die Reduction des etwa im Königswasser mit aufgelösten Chlorsilbers zu verhindern. Er löst das käufliche Gold in Königswasser, aus 4 Theilen gewöhnlicher Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure von ungefähr 20° Baumé bestehend, auf, filtriert, um das niedergeschlagene Chlorsilber zu trennen, und setzt der Flüssigkeit Antimonchlorür zu, welches vorher mit so viel Salzsäure vermischt wurde, dass es von dem Wasser, welches das Goldchlorid hält, nicht getrübt werden kann. Sollte dieses doch der Fall sein und ein weisser Niederschlag erscheiren, so könnte derselbe mittelst Salzsäure leicht wieder aufgelöst werden und es hätte dies sonst keinen Nachtheil. Die Berechnung der Äquivalente ergibt und die Thatsache bestätigt: dass 177 Antimonchlorür genau 100 Gold reducieren. Es ist aber praktisch besser, 200 Antimonchlorür, also doppelt so viel als Gold anzuwenden, um so mehr, da ein Überschuss von demselben nicht schaden kann. Nach einigen Stunden ist die Reduction geschehen, besonders wenn man etwas erwärmt. Man bringt das reducierte Gold auf ein Filter, wäscht es zuerst mit schwacher Salzsäure, dann mit Wasser aus und schmilzt es in einem irdenen Tiegel mit etwas Salpeter und Borax. Die aus Antimonchlorid bestehende abfiltrierte Flüssigkeit kann durch Kochen über metallischem Antimon wieder in ihren vorigen Zustand zurückgeführt und also immer wieder benutzt werden.

Auch Arsenchlorür, durch Auflösen von arseniger Säure in Salzsäure erhalten, reduciert das Gold rasch aus neutraler oder alkalischer Lösung. Weniger empfehlen sich Oxalsäure und Ameisensäure.

---

[1]) Aus dem Echo du monde savant. 1843. Nr. 29. in Dinglers polytech. Journal, Bd. XCI. pag. 232.

Fünfter Abschnitt.

Nehmen und Verrichten des Probierguts.

§. 13. Probenehmen.

Allgemeines

Da man durch die dokimastische Probe aus sehr kleinen Gewichtsmengen den Gehalt finden will, den eine fast stets in sehr bedeutendem Verhältnisse grössere Menge des Körpers, von dem Probe genommen werden soll, enthält: so kann man nur dann von dem Resultate selbst der gerathensten Probe überhaupt einen richtigen Schluss machen, wenn man die Überzeugung hat, dass die kleine Menge des Probierguts, welche man zur Probe verwendet, auch ganz genau der Zusammensetzung der grösseren Menge conform ist. Dem angehenden Probierer muss sehr empfohlen werden, hierauf seine volle Aufmerksamkeit zu verwenden, da jede Ausführung von Proben verlorene Mühe wird, wenn diese Vorbedingung nicht erfüllt ist. Nur in wenigen Fällen soll der Probierer den Gehalt eines einzelnen Handstücks von einem einartigen Körper finden und dann hat man nur das Probestück in sehr kleine Stückchen zu trennen und jedes einzeln zu besehen, ob nichts Fremdartiges (Bergart &c.) anhafte und weggenommen werden müsse.

Probenehmen von Legierungen.

Ein richtiges Probiergut zu nehmen ist häufig bei Metallen, Legierungen &c. leichter, als wenn Haufwerke von Erzen, Schlacken &c. vorliegen. Bei Metallen und Metalllegierungen kommen folgende Arten des Probenehmens vor:

Aushiebprobe.

a. die Aushiebprobe. Ist man von der gleichartigen Beschaffenheit des zu untersuchenden Stückes (Barrn, König, Planche, Zain &c.) überzeugt, so wird die zu der Probe erforderliche Menge mit einem Hohlmeissel ausgehauen, mit einer Scheere abgeschnitten &c. und auf einem polierten Amboss zu einem dünnen Plättchen ausgeplattet, von dem man die erforderliche Menge dann einwiegt. Können verschiedene Theile der Legierung einen ungleichen Gehalt haben, so werden entweder von den verschiedenen Stellen Stücke für eine Probe weggenommen (z. B. Ober- und Unterprobe bei Barrn, brandfeinen Testsilbern &c.)

und der Gehalt der verschiedenen Stücke besonders untersucht und mit einander verglichen, oder die sämmtlichen und verhältnismässig grossen Stücke werden zusammen geschmolzen und nun erst davon zur Probe abgewogen. Die Aushiebe von Kupfer schmilzt man unter einer Decke von Kohlenpulver im Graphittiegel um, giesst das Flüssige in einen Zain und lamelliert diesen. Die geschmolzenen Metallbarrn sind auf der Mitte ihrer Oberfläche mitunter etwas rauh, eingesunken, auch wohl etwas porös und hier am leichtesten mit geringen Mengen fremdartiger Körper mechanisch verunreinigt. Das Probiergut von dieser Stelle wegzunehmen kann daher leicht zu Irrthümern führen; man haut es, etwa in gleichem Abstande von der Mitte und der Kante und gern etwas tief aus, oder reinigt die betreffende Stelle vorher. Bei Blicksilber pflegt die Bodenprobe reicher an Blei sein, als die Oberseite, auch befinden sich an ersterer zuweilen Mergeltheile. Das Lamellieren ist umständlich. In Freiberg hat man diese Methode beim Probenehmen von Blicksilber verlassen; auf dem Oberharze ist sie beim Brandsilber noch theilweise gebräuchlich. Man nimmt daselbst mittelst Eintauchens einer Zangenspitze in das noch auf dem Teste befindliche flüssige Silber gleich nach dem Feinwerden eine Oberprobe (Tupfprobe) und dann nach dem Erstarren desselben vom Boden der Planche eine Aushiebprobe.

Bohrprobe. b. Die Bohrprobe. Mittelst eines Bohrers holt man von mehreren Seiten des Stückes, namentlich von oben und unten, vom Rande und von der Mitte eine zur Probe genügende Quantität Bohrspähne weg. Diese Probe wurde in Freiberg statt der Aushiebprobe für Brandsilber eingeführt, aber wieder abgeworfen, weil sie auch keinen richtigen Durchschnittsgehalt gab. Die dünnen Bohrspähne lassen sich zwar leicht zerschneiden, lassen aber bei ihrem bedeutenden Volumen leicht Verluste in der Capelle zu. Für Schwarzkupfer ist diese Art des Probenehmens in Freiberg noch gebräuchlich. Die obere unreine Kruste desselben wird nicht zur Probe genommen. Sie gibt genauere Resultate, als die Aushiebprobe und man spart dabei das Lamellieren. — Auf den Harzer Hütten nimmt man, da sich spröde Schwarzkupfer gewöhnlich am leichtesten zerkleinen

lassen, wenn sie noch glühend sind, in diesem Zustande kleine Stücke vom Probiergute weg, welche dann später noch weiter zerstossen oder ausgebreitet werden.

c. Die Spanprobe. Dieselbe kommt hauptsächlich beim Kupfer in der Weise zur Anwendung, dass man einen polierten Eisenstab in das flüssige Kupfer taucht, die dadurch gebildete Rinde (Span) vom Eisen abschlägt und lamelliert. Diese Probe gibt gewöhnlich einen zu niedrigen Gehalt und steht der Aushiebprobe nach.

Spanprobe.

d. Die Schöpfprobe. Legierungen welche an den verschiedenen Stellen merklich verschiedene Gehalte zeigen, werden am besten und sichersten umgeschmolzen und, während sie dann im heissen gleichförmigen Flusse sind, wiederholt umgerührt und eine kleine Menge für die Probe ausgeschöpft. Bei einem solchen Umschmelzen müssen dann alle Vorsichtsmassregeln angewandt werden, welche dazu beitragen, Alles zu entfernen, was störend auf die Beschaffenheit den Legierung einwirken kann. Regel wird in vielen Fällen ein möglichst vollkommenes Abhalten der atmosphärischen Luft durch Anwendung einer Kohlenstaubdecke &c. sein. Man muss aber immer die besondere Beschaffenheit der Legierung berücksichtigen. Vom Werkblei nimmt man gewöhnlich Schöpfproben beim Auskellen, nachdem die Masse im Stechherde gut umgerührt ist, und giesst dieselben in Zaine oder halbkuglige Formen. Nach Markus findet man den höchsten Silbergehalt im Werkblei an den am meisten abgekühlten Stellen, nämlich oben, den niedrigsten um den Mittelpunct der Scheibe, und an den Rändern findet eine merkbare Silberconcentration statt. Gewöhnlich geschieht das Auschöpfen einer kleinen Probenmenge aus dem flüssigen, gut umgerührten Blei gleich nach dem Eingiessen einer grösseren Menge in eine Thonschale oder in eine mit schlechten Wärmeleitern ausgekleidete eiserne Schale. Zweckmässiger ist es nach Markus, von dem flüssigen Blei im Stechherd beim Ausschöpfen aus jedem Löffel, abwechselnd oben, mitten und unten eine kleine, immer gleiche Menge in einen Inguss zu giessen und diese Gussproben in einem Graphittiegel bei einer Temperatur, in welcher sich alle Silberverbindungen gleichmässig lösen, einzuschmelzen. Nach genügendem Mengen wird

Schöpfprobe.

hiervon mittelst eines thonüberzogenen Löffels eine Durchschnitts-Schöpfprobe genommen und der Rest des geschmolzenen Bleies auf der Granuliertafel zerkleinert. Die Schöpfprobe wird gewogen und ganz abgetrieben und zur Controle ausserdem von der Granalienprobe, je nach dem Silbergehalt des Bleies, 4 bis 20 Probiercentner abgetrieben. Bei angestellten Versuchen differierten Schöpf- und Granalienprobe nur wenig, dagegen Aushiebproben bedeutend [1]).

Granalienprobe.

e. Granalienprobe. Wird eine Probe von einer Legierung ausgeschöpft oder hat man sonst von einer geschmolzenen metallischen Verbindung Probe zu nehmen, so erleidet dieselbe, je nach ihrem Bestande, oft keine merkliche Veränderung, wenn sie in mit einem Reisigbesen bewegtes Wasser getröpfelt und dadurch granuliert wird. Bei zu starkem Rühren erfolgen leicht hohle Granalien, auch wohl, wenn das Wasser zu kalt ist. Man schüttet deshalb die Legierung durch einen Besen in erwärmtes Wasser, ohne zu rühren. Um mechanische Verluste bei der Zubereitung der Proben möglichst zu vermeiden, nimmt man die Granalien nicht gern zu fein. Dieselben dürfen gewöhnlich nur in gelinder Wärme getrocknet werden, damit sie nicht anlaufen oder gar beim Glühen oxydieren. Von den Körnern werden die passendsten ausgesucht, nöthigenfalls auf dem polierten Amboss laminiert und zur Probe abgewogen. Dieses Granulieren ist, wenn es sonst zulässig ist, einem Ausgiessen der Schöpfprobe zu kleinen Zainen vorzuziehen, weil auch in einem solchen Zaine durch ungleichförmige Abkühlung, verschiedene Krystallisationskraft der einzelnen Bestandtheile u. dergl. Ungleichförmigkeiten in der Zusammensetzung hervorgebracht werden können.

Probenehmen von sehr harten Substanzen.

Von einzelnen sehr harten und mehr oder weniger spröden Körpern muss wohl für die Probe im Stahlmörser (Taf. IV. Fig. 80.) etwas zerstossen oder mit der Feile abgenommen werden. In diesem Falle muss dann häufig das Probiergut vor dem Abwiegen noch mit einem Magnete zur Wegnahme aller hineingebrachten kleinen Eisentheilchen ausgezogen werden.

---

[1]) Österr. Zeitschr. 1856, pag. 101.

Zur Untersuchung von Brennmaterialien (Holz, Torf &c.) wendet man wohl feine Sägespähne an oder nimmt die nöthige Menge mit einer Raspel ab.

Probenehmen von Brennstoffen

Man hat ganz allgemein darauf zu sehen, dass von dem Probiergute sowohl die kleinsten Quantitäten für das Abwiegen leicht weggenommen werden können, als auch dass solches, wenn es für die Probe mit Zusätzen vermengt werden muss, sich im möglichst hohen Grade der mechanischen Zertheilung befinde, damit diese Vermengung vollständig und innig geschehen kann.

Probenehmen von Haufwerken.

Um von Erzen, Zwischenproducten, Schlacken &c. ein richtiges Probiergut zu nehmen, bedarf es oft der sorgsamsten Überlegung. Die Schwierigkeiten, eine richtige Durchschnittsprobe zu erhalten, steigen im Allgemeinen mit der Grösse der Masse, von der sie genommen werden soll, und noch mehr mit der ungleichartigen Beschaffenheit derselben. Sie können so anwachsen, dass man die Masse theilen und von jedem Theile eine oder mehrere Durchschnittsproben nehmen muss. Zuweilen sind die Schwierigkeiten beim Probenehmen von einem sehr ungleichartigen Haufwerk (z. B. von Stein einschliessenden Kupferschlacken) der Art, dass das Auge des Empirikers ihren Metallgehalt durch Taxieren richtiger bestimmt, als die Probe auf trocknem Wege und selbst als eine genaue Analyse. Die Art, das Probiergut zu nehmen, muss sich nach der Beschaffenheit der Substanz richten und sind hierbei die etwa bereits früher mit ähnlichen oder gleichen Substanzen gemachten, zum Theil ganz localen Erfahrungen zu Rathe zu ziehen. In grösseren Bergwerksdistrikten pflegen besondere Gesetze oder diesen gleich wirkende Gewohnheiten zu bestehen, wie das Probiergut von den Erzen, welche die Hütte übernimmt, weggenommen und vorgerichtet werden soll. Oft pflegen die Erze, Schlieche &c., von deren ziemlich gleichförmiger Beschaffenheit man überzeugt ist, bei ihrer Abgabe an die Hütte zu je einem, zwei oder mehreren Centnern auf die Waage gebracht zu werden. Man nimmt dann entweder schon von jedem einzelnen Troge, der auf die Waage gestürzt wird, oder auch nur von jeder einzelnen Abwiegung eine kleine gleichbleibende Quantität weg, damit man

Probenehmen von Schliechen.

eine von allen Theilen der Erzpost weggenommene gleichförmige kleine Erzmenge erhält, welche nun noch besonders genau vermengt, verjüngt und für die Probe vorgerichtet wird. Gewöhnlich ist die Grösse der Erzpost, demnach auch die Zahl der Abwiegungen, von denen zu einer Probe genommen werden darf, eine bestimmte, die sich theils nach der Reichhaltigkeit und dem Werthe des Erzes, theils nach der mehr oder weniger gleichartigen Beschaffenheit desselben zu richten pflegt.

Auf den Oberharzer Hütten werden die angelieferten Bleiglanzschlieche centnerweise in einem eisernen Kübel, der auf einer rostartig durchbrochenen Waagschale steht, abgewogen, von jedem Centner mit einem eisernen Löffel jedesmal etwa ½ Pfund Probe so lange genommen und auf einen Trog geworfen, bis 1 Rost (42 oder 39 Centner, je nachdem der Schliech nass oder trocken war) ausgewogen ist. Nachdem das Probiergut sorgfältig gemengt, wird eine Probe davon zur Bestimmung der Nässe genommen und etwa 6 Pfund des Probierschliechs für die Haushaltsproben getrocknet, zerrieben und gesiebt.

Zu St. Andreasberg geschieht das Auswägen der silberreicheren Schlieche nach Pfunden.

Auf den Freiberger [1]) Hütten wird bei den zur Anlieferung kommenden Erzen eine sorgfältige Mengung und eine solche Grösse des Kornes verlangt, dass beim Absieben durch ein Sieb mit 576 Maschen auf den Quadratzoll nicht über 15 Procent Gröbe zurückbleibt. Arme trocken gepochte Dürrerze unter 10 Pfundtheilen Silbergehalt dürfen gröblicher zerkleint angeliefert werden.

Das Verwiegen geschieht auf gewöhnlichen Waagen in Quantitäten von 2 Centnern, à 50 Kilogramm = 100 Pfund à 100 Pfundtheilen, und zwar werden Erze mit einem Silbergehalt von

	1—50	Pfundtheilen	ausgewogen bis auf	0,1 Centner,
über	50—500	„	„ „ „	1 Pfund.
„	500—5000	„	„ „ „	0,1 „
„	5000	„	„ „ „	0,02 „

[1]) Freiberger Jahrb. 1855, pag. 122.

Bei silberleeren Blei- und Kupfererzen wiegt man bis auf 0,1 Centner aus.

Von je 2 Centnern abgewogenen Erzes wird mittelst eines gestielten halben hohlen Cylinders von Eisenblech aus der Mitte heraus ein kleiner Theil von $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Pfund herausgehoben, auf 2 neben einander stehende Tröge geschüttet und damit fortgefahren, bis die Post (höchstens 45 Centner) verwogen ist. Während der eine Trog für die Schiedsproben aufbewahrt wird, so wird aus dem andern sofort eine Probe zur Ermittelung der Nässe genommen, hierauf aus demselben Trog auf der Hütte von verschiedenen Puncten mittelst eines Probelöffels das für die anzufertigenden Proben auf den Metallgehalt erforderliche Erzquantum genommen, auf einem Eisenbleche bei 80° R. getrocknet, in einer eisernen Reibschale so fein gerieben, dass Alles durch das verdeckte Probiersieb geht, wobei, wenn das Erz gediegen Silber oder Glaserz beigemengt enthält, welche Einmengungen nach dem ersten Aufreiben nur theilweise durch das feine Sieb gehen, die zurückgebliebenen Theile so lange mit neuen Quantitäten von dem schon durch das Sieb gegangenen Erze in der Reibschale zu reiben sind, bis sie ebenfalls durch das feine Probensieb gehen. Dann wird das feingeriebene Probenmehl in der Reibschale gemengt und noch einigemal durch ein grobes Drahtsieb laufen gelassen.

Probenehmen von Stücken.

Wenn die Substanz, von welcher Probe genommen werden soll, nur in gröberen Stücken, allein oder mit kleineren gemengt, vorliegt, z. B. bei Eisensteinen, gerösteten und ungerösteten Blei- und Kupfersteinen u. dgl., so hilft man sich wohl dadurch, dass man vom Umfange und auch aus der Mitte des Haufwerks weit grössere Gewichtsmengen als bei Schliechen von sehr vielen und verschiedenen Stellen für die vorzurichtende und zu verjüngende Probe wegnimmt. Man durchsticht auch wohl den Haufen, wenn er nicht zu gross ist, nach zwei sich rechtwinklig kreuzenden Richtungen mit einem Spaten und wirft alle 5 oder 10 Spaten einen Spaten voll zur Seite (z. B. Braunsteinstücke). Bei Schlacken kann man, während sie der Hüttenprocess erzeugt, von jedem Abhube &c. ein kleines Stück für das herzurichtende Probiergut zur Seite legen und ansammeln.

Am sichersten, jedoch oft nicht ausführbar, ist es, von einem solchen Haufwerke erst, nachdem es verpocht und vermengt ist, Probe zu nehmen. Von Schwefelmetallen kann man, während sie bei einem Processe fallen, von jedem Absticheˆ &c. etwas für das Probiergut ausschöpfen und ansammeln, um es später zusammenzuschmelzen und zu granulieren oder gemengt zu zerkleinen und zu verjüngen. Bei Kupfer-, Spur- und Dünnsteinen haut man wohl von jeder einzelnen Scheibe und jedem Bodenstücke eines Abstichs etwas aus. Um von geschmolzenen Kupfersteinen &c. aus dem Herde eine Probe zu nehmen, bedient man sich auch wohl des Sticheisens. Dieses ist mehrere Fuss lang und mindestens 1/2 Zoll stark, auch wohl kolbenförmig. Beim Gebrauche darf es nicht heiss, sondern muss nur trocken und ein wenig abgewärmt sein. Es wird auf kurze Zeit in den von Schlackendecke freien Kupferstein gehalten, wo sich durch die plötzliche Abkühlung eine etwa Messerrücken starke Lage des Kupfersteins anlegt, die nach dem Erkalten als Probiergut abgeschlagen wird. Diese Stichproben sind jedoch nicht sehr genau und gar nicht zulässig, wenn der Kupferstein bedeutend bleihaltig ist, da durch das Eisen die Schwefelverbindung leicht zersetzt wird und sich etwas metallisches Blei abscheiden kann.

Die Vertheilung des Silbers in einem Leche findet nach Markus [1]) nach folgenden allgemeinen Gesetzen statt:

1. Es findet beim Erstarren des Leches eine Ausscheidung der Metalllegierungen nach dem specifischen Gewichte statt, welche im Verhältnis der Temperatur des Leches und der Menge der ausser den Schwefelmetallen noch vorhandenen Verbindungen von einem andern specifischen Gewichte vorgeht.

2. Da die Schwefelmetalle specifisch leichter sind, als die Arsenmetalle, und Silber eine grössere Verwandtschaft zum Schwefel als zum Arsen hat, so erfolgt die Concentration des Silbers nach oben, dagegen die Anreicherung des zum Arsen sehr verwandten Kobalts und Nickels nach unten.

---

[1]) Österr. Zeitschr. 1855, Nr. 50 pag. 394; 1856, Nr. 14 pag. 105.

Für das Probenehmen zur dokimastischen Untersuchung ist zu empfehlen, dass

1. bei der Sortierung der Leche die speisearmen von den speisereichen, sowie die silberarmen von den silberreichen getrennt werden, da letztere grössere Differenzen im Silbergehalte in sich schliessen, als erstere;

2. bei der Verjüngung von den gut zerkleinten Lechen zuerst eine grössere Parthie gleichmässig ausgehoben, z. B. von einer Post von 50 Ctnr. 5 Ctnr. diese feingestampft und erst von diesem der letzte Durchschnitt genommen wird.

§. 14. Zurichten der Proben.

Möllerproben.

Soll von einer aus gleichförmigen, horizontal über einander geschichteten Lagen bestehenden Beschickung (Möller, Masche) Probe genommen werden, so müssen von mehreren Stellen derselben perpendiculär und vollständig abgestochene prismatische Theile weggenommen und zum Probiergute verjüngt werden.

Probenehmen von Gemengen von spröden u. geschmeidigen Substanzen.

Soll eine Substanz untersucht werden, welche aus spröden, leicht zerreiblichen Körpern und eingemengten, mehr oder weniger lameablen metallischen Stoffen besteht (z. B. Schlacke mit eingemengten Metall- oder Steinpartikeln, Bergart mit eingemengten weit härtern oder metallischen gediegenen Mineralien &c.): so kann es für einzelne Zwecke passend sein, das Probiergut etwas zu zerkleinen und sodann durch ein Sieb zu schlagen, auf welchem breitgedrückte metallische Theile (oder auch härtere grössere Erzpartikeln) zurückbleiben werden; darauf zerkleint man das Abgesiebte weiter, siebt nochmals durch ein feineres Sieb, auf dem sich wieder feinere, früher noch mit durchgefallene metallische Theilchen ansammeln werden; dieses setzt man fort, bis alles zu der nöthigen Feinheit gebracht ist. Man untersucht dann, nachdem man sowohl die erdigen, als die metallischen Theile für sich einzeln verwogen hat, einen jeden Theil besonders. Es enthalte z. B. eine Silbererzpost (Gemeinprobe) von 50 Loth Civilgewicht 30 Loth rohe Plättchen (Glaserz, gediegen Silber und andere sich ausplattende Mineralien) mit 25 Loth Silber und 20 Loth Siebfeines mit 12,5 Loth Silber. Danach sind enthalten

in einem Centner rohem Erz 100 Mark Silber in der Siebgröbe und 50 Mark in dem Siebfeinen, zusammen 150 Mark [1]).

Verfahren.

Die kleinen Mengen, welche man von den zu untersuchenden Posten weggenommen hat, werden in Gewichtsmengen (zu deren Bestimmung häufig eine Abschätzung hinreicht), welche den Gewichten der verschiedenen grossen Posten entsprechen, zusammengeworfen und vermengt. Hielt das Haufwerk Feuchtigkeit, so muss erst deren Menge durch eine besondere Nässprobe bestimmt werden, worauf man die ganze Menge des Probierguts trocknet. Lässt sich die Substanz zerpulvern, so muss solche, war sie nicht bereits, — etwa durch die Pochwerksaufbereitung, — sehr fein, im Mörser mit Schliessdeckel oder mit einem breiten Hammer auf der Platte des Reibeisens fein zerstossen, zerrieben und genau vermengt werden. Man schüttet sie dann auf einen kegelförmigen Haufen zusammen, legt einen oder mehrere senkrechte Schnitte durch dessen Axe und nimmt $1/4$—$1/2$ der Masse zur weiteren Zubereitung weg, oder man breitet sie gleichförmig auf einer Fläche (Reducierungstische) aus und nimmt aus derselben nach der Länge, Breite und Diagonale kleinere Mengen heraus. Der weggenommene Theil wird von neuem zerrieben, nochmals genau vermengt und wieder zu einer kleinern Menge abgetheilt. Mit dieser Arbeit, welche das Verjüngen der Probe genannt wird, fährt man so lange fort, bis man das Probiergut bis auf eine passende Menge, gewöhnlich einige Pfunde Civilgewicht, verringert hat. Es ist für dieses Verjüngen Behutsamkeit zu empfehlen; es darf beim Zerkleinen kein mechanischer Verlust (Verstäuben &c.) statt haben, auch darf man nicht früher anfangen abzutheilen, als bis die ganze Menge so weit zerkleint ist, dass eine vorgängige gleichförmige Mengung möglich geworden.

Zuweilen pocht man die genommenen Probestücke (z. B. Braunstein) nicht gleich fein, sondern schlägt sie mit einem Hammer zu gleichgrossen Stücken von dem Umfange einer Wall-

---

[1]) Sternberger, Bestimmung des Silbergehaltes von Erzen, welche schwer zerreibliche Mineralien führen, bei Anwendung der dokimistischen Probe. Österr. Zeitschr. 1855, Nr. 17. p. 129.

nuss, schaufelt dieselben untereinander, nimmt einige Spaten voll heraus, zerschlägt sie in einem eisernen Mörser zu erbsengrossen Stücken, nimmt nach einiger Mischung davon eine Handvoll heraus, zerstösst sie in dem eisernen Mörser zu feinen Körnern, wie Schiesspulver, und nimmt von diesem groben Pulver 2—4 Loth, welche ganz feingerieben und zur Probe verwandt werden.

Als die richtigste Verjüngungsmethode ist die sogenannte Mehlprobe zu betrachten, welche man durch Stampfen, Pochen und Mahlen einer verhältnismässig grossen Menge des Erzes oder Products und durch eine Verjüngung des erhaltenen Mehls bewirkt. Diese Methode ist jedoch nur bei spröden und leichzerreiblichen Substanzen ausführbar und ihre Anwendung ausserdem durch andere, besonders pecuniäre Verhältnisse beschränkt.

Das Sieben der zerkleinten Erze &c. geschieht zweckmässig durch Öffnungen mit etwa $\frac{1}{5}'''$ Weite.

In einzelnen Fällen kann man mit dem Probiergute noch andere mechanische Separationen vornehmen, z. B. ein Ausziehen mit dem Magnete, ein Aufweichen und Abschlämmen mit Wasser, ein Behandeln mit einer Säure, welche nur bestimmte Bestandtheile des Haufwerks angreift &c. und nachher nur einen oder jeden der getrennten Theile besonders untersuchen. Bemerkt werden muss hierbei, dass die der mechanischen Aufbereitung im Grossen entlehnten Vorarbeiten gewöhnlich keine sehr scharfe Trennung zulassen, daher sie auch nur für einzelne Fälle anwendbar sind und sehr häufig noch durch eine Probe mit dem blos verjüngten Probiergute controliert werden müssen.

Aus Obigem erhellt nun, dass ein richtiges Nehmen und Vorrichten des Probierguts stets die volle Aufmerksamkeit und Erfahrung des Probierers in Anspruch nimmt.

§. 15. Nässprobe.

Zweck.

Alle Resultate, welche der Probierer anzugeben hat, beziehen sich auf den Gehalt des von Nässe und Feuchtigkeit befreiten Körpers. Vor der weiteren Untersuchung hat also der Probierer jedesmal das zu prüfende Erz, Schliech &c. zu trocknen, wenn

es ihm nass oder feucht geliefert wurde. Wird hierbei zu einem Betriebszwecke verlangt, dass der die Nässe und Feuchtigkeit verursachende Wassergehalt dem Gewichte nach bestimmt werde, so nennt man die Ermittelung desselben die Nässprobe.

Verfahren. Von dem angelieferten nassen Probiergute werden grössere Quantitäten (bis 100 Loth Civilgewicht und mehr) abgewogen und in einer Trockenpfanne von Kupfer- oder Eisenblech einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt. Will man die Proben besonders reinlich halten, so kann man porzellanene Abrauchschalen statt der Trockenpfannen anwenden, doch sind sie für den grossen Betrieb im Allgemeinen unnöthig und zu zerbrechlich. Die Trockenpfannen werden auf eine erwärmte Platte gestellt und die Proben mit einem Spatel oder dergleichen so vorsichtig umgerührt, dass kein Verstäuben stattfinden kann. Entweichen keine Wasserdämpfe mehr — was man durch Überhalten einer kalten Glasplatte gewahren kann — so wird das Probiergut gewogen, abermals dem Trockenfeuer ausgesetzt und wieder gewogen. Stimmen beide Wägungen überein, so ist die Trocknung als vollendet zu betrachten. Hat man sehr viele Nässproben anzufertigen, so kann man über der Platte einen Briedenfang anlegen oder man muss wenigstens dann für einen frischen Luftzug im Zimmer sorgen. In einzelnen Fällen ist ein mässiges Überschreiten der Kochtemperatur des Wassers beim Trocknen zwar ohne Nachtheil, doch bleibt es im Allgemeinen Regel, die Temperatur nicht höher zu steigern, da man nur das adhärierende Wasser bestimmen will. Hydratwasser soll nicht verjagt, etwa mit eingemengtes Holz, Spähne &c. nicht verkohlt werden, noch weniger will man Veränderungen durch eine angehende Glühhitze. Quecksilber, Schwefel, Arsenik &c. sollen nicht verflüchtigt werden. Aber selbst ohne chemische Einwirkung kann zu hohe Temperatur beim Trocknen schädlich werden, weil sich heftig entwickelnde Wasserdämpfe feines Mehl mit aufreissen können, oder weil sie ein Decrepitieren hervorruft, durch welches Theile aus der Pfanne weggeschleudert werden. Um ganz sicher zu gehen, nehme man das Mittel aus mehreren Nässproben, besonders wenn von einem grossen Haufwerk die Nässe bestimmt werden soll. Es ist klar, dass die Nässprobe sogleich

bei der Anlieferung des Erzes &c. geschehen muss, so wie auch, dass das getrocknete Erz zu wiegen ist, ehe es wieder Feuchtigkeit hat anziehen können. Die Ansammlung eines nassen Probierguts in hölzernen Gefässen ist deshalb zu tadeln, weil ihm das Holz einen Theil der Feuchtigkeit entzieht, Gefässe aus Metallblech sind vorzuziehen.

Auf den Oberharzer Hütten wiegt man nach einem verjüngten Gewichte (1 Centner Nassgewicht = 1 Loth Hannov. Civilgewicht) bei nassen Schliechen 42 Centner (1 Rost) und bei trocknen Schliechen 38 Centner (1 Rost) ab und findet nach dem Trocknen den Nässegehalt in der dort üblichen Schliecheinheit, dem Roste. Man wägt bis auf $\frac{1}{8}$ Centner aus und nimmt $\frac{1}{8}$ Centner Nässe und darüber als einen vollen Centner an, wodurch für die Hütte ein Remedium entsteht; ein Nässegehalt unter $\frac{1}{8}$ Centner wird nicht in Anrechnung gebracht, wodurch der Grube ein Vortheil erwächst.

Auf den Freiberger Hütten ist der Nasscentner = 75 Gramm = 15 Pfundtheilen Landesgewicht und 100theilig. Der Nassgehalt wird bis auf 0,5 Pfund bestimmt.

Zu den Vorarbeiten gehört auch noch eine genaue und sichere Bezeichnung der einzelnen Probeposten.

Sechster Abschnitt.

Gewöhnliche Arbeiten des Probierers.

§. 16. Allgemeines.

Hierher gehören diejenigen Manipulationen, durch welche eine wirkliche chemische Zersetzung oder Veränderung des Probierguts oder einer bereits abgeschiedenen Substanz bezweckt wird, nämlich das Glühen, Rösten, Schmelzen &c.

§. 17. Das Glühen, Brennen oder Calcinieren.

Zweck. Es wird da häufig angewendet, wo man allein durch erhöhte Temperatur die chemische Zersetzung einer Substanz be-

wirken kann, wie durch Austreibung und Bestimmung des Hydratwassers eines Körpers, z. B. des Eisenoxydhydrats, Thons, Borax' (in so fern man dessen Wassergehalt finden will), Kieselzinkspaths, Pottasche, Soda u. dgl.; ferner glüht man, um die Kohlensäure aus manchen ihrer Verbindungen auszutreiben, z. B. dem Spatheisenstein, Kalkspath, Zinkspath &c. Die beim Glühen anzuwendende Temperatur richtet sich lediglich nach dem Zweck und nach der Beschaffenheit der Substanzen. Wird beim Glühen zugleich die Sauerstoffmenge verändert, z. B. beim Spatheisenstein, manchen Manganverbindungen &c., so hat man hierauf für die Gewichtsbestimmung Rücksicht zu nehmen. Zuweilen will man beim Glühen nur eine Oxydation bewirken, z. B. beim Glühen des, bei den Proben auf Kupfer erhaltenen, fein vertheilten metallischen Kupfers &c.; in diesem Falle geschieht das Glühen bei freiem Luftzutritte und geht in ein Rösten über. In anderen Fällen will man beim Glühen eine vollständige Verbrennung erreichen, z. B. Aschenbestimmung bei einem Brennmateriale. Höhere Schwefelungsstufen und Arsenverbindungen verlieren durch ein Glühen in verschlossenen Gefässen einen Theil ihres Schwefels und Arsens, worüber bei den betreffenden Proben das Nähere angegeben werden soll; ein Brennen dieser Art geht in eine Destillation oder Sublimation über. Eben so gut kann man ein Verkohlen oder Vercoken eines Brennmaterials sowohl ein Glühen in verschlossenen Gefässen als eine Destillation nennen. Mitunter geschieht das Glühen mit einem besonderen Zusatze, z. B. bei den Chromerzproben. Ein Glühen wird ausserdem noch mehrfach angewendet, aber ohne in solchen Fällen auf den Namen einer Hauptarbeit Anspruch machen zu können, z. B. beim Quarz oder anderen harten Steinen, die man noch glühend im Wasser ablöscht und dieses auch wohl mehrfach wiederholt, bis ein leichteres Zerpulvern dadurch möglich geworden ist; ferner beim inquartierten Golde, um die Legierung gut zu Blechen austreiben zu können u. dgl.

Glühvorrichtungen und Gefässe. Die Gefässe, welche man zum Glühen anwendet, dürfen in der erforderlichen Temperatur weder die geringste Veränderung erleiden, noch auf den zu brennenden Körper einwirken. Letzterer muss sich ohne allen Verlust wieder von ihnen ablösen lassen,

um ihn verwiegen zu können; zerknistert er beim Glühen, so muss das Gefäss wenigstens anfänglich bedeckt sein.

Das Glühen kann in Muffel- und Windöfen oder über Spirituslampen geschehen. Letztere wendet man zuweilen zum Glühen von Niederschlägen in Platin- oder Porzellantiegeln an. Das von dem Niederschlage möglichst getrennte Filter wird entweder mit einem Platindraht spiralförmig umwickelt, in eine Spiritusflamme gehalten, dann verbrannt und die Asche zum Niederschlage gethan oder das locker zusammengefaltete Filter auf den Niederschlag in den Tiegel gelegt, dieser bedeckt über der Berzelius'schen Lampe erhitzt, das Papier verkohlt, der Deckel weggenommen und an den schiefgesetzten Tiegel gelegt, wodurch der Luftzutritt und dadurch das Verbrennen des unverkohlten Papiers befördert wird (Taf. IV. Fig. 101). Zum Wegnehmen der Tiegel dienen eiserne, kupferne oder messingene Tiegelzangen (Taf V. Fig. 103).

Eine grössere Hitze als die Berzelius'sche Lampe gibt eine von Rammelsberg beschriebene Lampe (Taf. IV. Fig. 102) von nachstehender Construction, weil dabei das Niveau des Alkohols stets gleich bleibt, auch derselbe, was ebenfalls ein Vorzug ist, niemals warm wird und zu jeder Zeit erneuert werden kann. a Stativ 16″ lang, an welchem sich die horizontale Röhre b höher und niedriger stellen lässt; c Messingkasten, in welchen eine mit Alkohol gefüllte Flasche d umgestürzt wird; e Dochtcylinder einer Lampe, 2⅛″ hoch mit ⅞″ innerem Durchmesser und aufgesetztem Schornstein f von 1⅞″ Durchmesser. Der obere Rand des Dochtcylinders muss etwas höher liegen als die Öffnung in dem Deckel der Flasche d, durch welche der Alkohol nachfliesst. Dieser Deckel besteht aus einem Korke b, der auf beiden Seiten mit Messingplatten versehen ist. An die untere ist ein gebogener Kupferstreifen ne durch zwei Schrauben befestigt, und durch den unteren horizontalen Theil desselben, sowie durch den Kork und die Platten bewegt sich ein Stab f mit Leichtigkeit, der ein kleines Kegelventil g trägt, durch welches beim Heraufziehen des Stabes die entsprechend geformte Öffnung der untern Korkplatte verschlossen wird. Die Flasche wird mit Alkohol gefüllt, der Deckel aufgesetzt und der Stab soweit herauf-

gezogen, dass das Ventil jene Öffnung verschliesst. Alsdann kehrt man das Ganze um und steckt es in den Kasten c der Lampe, wodurch der Stab heraufgedrückt wird und der Alkohol in das horizontale Leitungsrohr und den Dochtraum fliesst nach Art der Sturzflaschlampen. Es ist ein besonderer Träger für die zu erhitzenden Gefässe nöthig.

Bei Anwendung der Plattnerschen Spinne [1]) lassen sich mit der Berzeliusschen Lampe sehr hohe Temperaturen hervorbringen. In Taf. V. Fig. 104 ist a eine messingene hohle Kugel mit Messingrohr b, dessen offenes Ende zur Aufnahme eines elastischen Rohres dient, welches aus einem Blasebalg Wind von etwa einem Zoll Quecksilberpressung herzuführt. Der Wind tritt von der Kugel a aus in die fünf konischen Messingröhren c, welche so gebogen sind, dass das gerade auslaufende Ende einer jeden derselben mit der Axenlinie der cylindrischen Dille für den Docht einen Winkel von ungefähr 12° bildet und das Ende selbst von der Aussenseite der Dille nur wenig absteht. Die Öffnungen der Röhren sind so weit, dass man mit einer mässig starken Stricknadel hineinfahren kann; vor dieselben werden, nach Art eines Löthrohrs, Aufsteckspitzen geschoben, deren Öffnungen so weit sind, dass eine Nähnadel in dieselben passt. Die Querstange d e dient durch Aufstellung des Apparates und kann bei f verlängert werden; in der Hülse g dreht sich der ganze Apparat um seine Axe.

Claire Deville [2]) hat eine Lampe zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen angegeben, in welcher ein dampfförmig zugeführter Kohlenwasserstoff, z. B. Terpentinöldampf, unter starkem Luftzutritt verbrannt wird. Pet. Hart [3]) lässt in einer Leuchtgasflamme Wasserdampf aufsteigen und bringt bei dieser Einrichtung einen Platintiegel in wenigen Secunden zum Weissglühen.

---

[1]) Pogg. Ann. LXV. 611.

[2]) Pogg. Annal. XCII. 183.

[3]) Erdm., J. f. pr. Ch. LXV. 252.

§. 18. Das Rösten.

Zweck.

Man bezweckt durch diese Operation den Sauerstoff der Luft gleichzeitig mit der Temperatur auf das Probiergut einwirken zu lassen, um hierdurch diejenigen Körper zu entfernen, welche sich durch diese vereinte Wirkung verflüchtigen lassen und beim weitern Verlaufe der gewählten Probiermethode schädlich einwirken würden. Diese Körper sind namentlich: Schwefel, Selen, Arsen, Kohle, Antimon, Zink &c. Eine unerlässliche Bedingung bei dieser Operation ist, ein Schmelzen des Röstguts zu vermeiden theils weil hierdurch nur auf der Oberfläche desselben die gewünschte Wirkung hervorgebracht werden würde, theils aber weil es unmöglich wäre, das Röstgut von dem angewandten Gefässe — einem Röstscherben (pag. 73) — ohne Verlust oder schädliche Verunreinigungen wieder abzunehmen. Um ein Schmelzen zu vermeiden bringt man das Röstgut anfänglich nur in eine niedrigere Temperatur, bis die Strengflüssigkeit desselben nach und nach durch die fortschreitende Entfernung der bei der Röstung entweichenden Körper zunimmt. Die Hitze wird gegen das Ende der Operation so weit verstärkt, als es die Beschaffenheit des Röstguts zulässt. Die Temperatur beim Rösten kann nicht bei jedem Röstgute dieselbe sein; Fahlerz, Bournonit und manche Kupfersteine z. B. vertragen nicht die Temperatur, welche man bei Kupferkies anwenden darf; sie richtet sich stets nach dem chemischen Bestande des Röstguts. Bei dem Rösten bildet sich ausser der entweichenden flüchtigen Verbindung noch ein mehr oder minder feuerbeständiges Salz, z. B, wenn eine Schwefelung vorhanden ist, flüchtige schweflige Säure und ein schwefelsaures Salz. Diese feuerbeständigen Salze müssen so weit möglich durch die Röstarbeit zersetzt werden. Die meisten schwefelsauren Metallsalze zerlegen sich schon durch genügende Hitze allein (zu den Ausnahmen hiervon gehört z. B. das schwefelsaure Bleioxyd); bei den arsenigsauren und arsensauren Salzen ist dieses jedoch nicht der Fall und man benutzt desshalb, häufig auch dann, wenn man nur schwefelsaure Salze erwartet, einen Zusatz von Kohlenstaub, Graphit &c. zum Röstgute, um diese Metallsalze wieder zu reducieren, d. h. in Arsenverbindungen, Schwefelungen &c. umzu-

Vorsichtsmassregeln.

Zerlegung feuerbeständiger Salze.

ändern und so die weitere Abscheidung des Arsens, Schwefels &c. durch den Röstprocess möglich zu machen.

Zu sehr schwer röstendem Erze gibt man behuf Zerlegung der gebildeten schwefelsauren Salze einen Zusatz von etwa 40—60 Procent kohlensaurem Ammoniak (pag. 94), indem man das Röstgut damit zusammenreibt und wieder in die rothglühende Muffel bringt. Während der Graphit von oben nach unten langsam verbrennt, verflüchtigt sich bei wieder beginnender Oxydation der Schwefel als schweflige Säure, wozu mehr Zeit erforderlich ist, als bei Anwendung von kohlensaurem Ammoniak, wo die Hitze sogleich einwirkt und die Zersetzung der schwefelsauren Salze von oben nach unten rasch vorwärts schreitet. Dieser in das Röstgut, entweder gleich oder erst gegen das Ende der Operation einzumengende Zusatz von Kohle, etwa 2 Volumtheile Holzkohle oder 25—40 Pfund Graphit oder Unschlitt, muss so oft wiederholt werden, bis keine unzersetzte, feuerbeständige Salze mehr vorhanden sind, welches man im Allgemeinen daran erkennt, dass man nach einem neuen Zusatze von Kohle und nochmaligem kurzen Rösten keine Dämpfe mehr entweichen sieht und gleichzeitig auch die glühende Röstpost keinen Geruch mehr entwickelt. Die Operation des Röstens ist dann beendigt und man setzt das Glühen nur noch so lange fort, bis die zugesetzte Kohle völlig verbrannt ist. Als Resultat der Röstung erhält man die vorher mit Schwefel, Arsen &c. verbundenen Metalle mit Sauerstoff vereinigt, als Oxyde zurück.

Röstvorrichtungen und Apparate.

Das Rösten geschieht, da die Luft zutreten soll, am besten unter der Muffel des Probierofens auf dem Röstscherben. Letzterer wird, um jedes Anhaften des Probierguts an ihm möglichst zu verhüten, vor dem Gebrauche jedesmal mit Kreide,

Röstverfahren.

Röthel oder Braunsteinpulver ausgestrichen. Im Allgemeinen muss das Röstgut sehr fein zerrieben sein und wird es von dem Boden des Scherbens nach dem Rande hin mittelst eines Spatels radial in der Weise ausgebreitet, dass dasselbe möglichst locker liegt und sich in der Mitte nur eine dünne Schicht davon befindet. Ein Plattdrücken des Röstgutes ist zu vermeiden. Anfänglich wird der Röstscherben, etwa mit einem zweiten, umgedreht aufgelegten Röstscherben, bedeckt, welches um so nöthiger ist,

wenn das Probiergut zerknisternde Bestandtheile enthält. Später bleibt der Röstscherben offen, nur nach einem Zusatz von Kohlenstaub wird er wohl wieder bedeckt unter die Muffel zurückgebracht, um den Kohlenstaub anhaltender und besser einwirken zu lassen, als wenn man im unbedeckten Scherben der Luft gleich wieder völlig freien Zutritt gibt, wodurch ein Theil der Kohle schnell und nutzlos verbrennen würde. Ist das Röstgut sehr leichtschmelzend, so wird es anfänglich nur bis zu etwa Hirsekorngrösse zerkleint, auch wohl in einem Häufchen auf den Scherben geschüttet. Nachdem dann Hitze und Luft eine Zeit lang eingewirkt haben, wird es vom Röstscherben abgenommen und in einem eisernen oder messingenen Mörser fein aufgerieben und weiter geröstet. Ein solches Aufreiben ist auch nöthig, wenn anfänglich die Röstpost etwas gesintert sein sollte, auch bei einem Einmengen von Kohle räthlich. Stark beim Rösten zusammengesinterte Proben sind zu verwerfen und müssen wiederholt werden. Man beginnt das Rösten vorn unter der Muffel, wendet dann wohl den Scherben nach einiger Zeit um 180 Grade, röstet weiter und stellt ihn nach und nach tiefer unter die Muffel. Zuweilen backt das Röstgut so fest zusammen, dass es sich zwar leicht zerreiben lässt, aber doch eine locker zusammenhängende Masse bildet, welche man vom Röstscherben leicht abheben und auf ihm umdrehen kann, so dass der Theil, welcher früher den Scherben berührte, jetzt der Atmosphäre zugekehrt ist (Rösten mit dem Hüte). Man zerreibt dann eine solche Röstpost nicht sogleich, sondern erst, nachdem man solche, wie angegeben, umgewandt und nach dem Wenden von neuem verröstet hat.

Wie oft ein Aufreiben erforderlich ist, wie oft man Kohlenstaub zusetzen muss, welche Zeit überhaupt zur Röstarbeit nöthig wird, richtet sich ganz nach der Beschaffenheit des Röstguts. Nur bei grosser Aufmerksamkeit und vollkommen gut geleiteter Temperatur lässt sich beim Rösten ein mechanischer Verlust vermeiden. Man sucht das öftere Aufreiben im Mörser so weit als möglich zu beschränken und rührt in dem zu diesem Zweck aus dem Ofen genommenen Scherben das Röstgut behutsam öfter um. Ganz lässt sich das Aufreiben der Röstpost jedoch nicht beseitigen, da

auch die kleinsten Theilchen in vollständige Berührung mit der Luft (und der Kohle) kommen müssen, welches ohne ein Aufreiben zu erreichen, deshalb fast nie angeht, weil kleine, mit halbverglasten Oxyden überzogene Kerne von Schwefel- und andern Verbindungen leicht zurückbleiben.

Sind auch die mit dem Schwefel &c. verbundenen Metalle für sich oder als Oxyde flüchtig, wie z. B. beim Bleiglanz, Schwefelantimon u. dgl. der Fall ist, so findet doch stets ein Verlust an diesen Metallen durch Verdampfen und Wegrauchen statt und in diesem Falle können Röstproben auf Genauigkeit keinen Anspruch machen, wenn sie zur dokimastischen Bestimmung solcher Metalle dienen sollen.

Die chemischen Vorgänge beim Rösten von Schwefel-, Antimon- und Arsenmetallen hat Plattner [1]) kennen gelehrt.

§. 19. Das Schmelzen.

Zweck. Schmelzen heisst durch Wärmestoff flüssig machen. Man bringt mitunter das Probiergut für sich in tropfbar flüssigen Zustand, z. B. um den Grad der Strengflüssigkeit zu untersuchen, eine Legierung inniger und gleichartiger zu machen und dergl. Zuweilen will man auch nur den leichtflüssigsten Bestandtheil eines Probierguts flüssig machen, z. B. bei der Probe auf Schwefelantimon und der Wismuthsaigerprobe. In den bei weitem häufigsten Fällen wird jedoch das Probiergut mit Zuschlägen genau und innig vermengt (welches am besten durch Zusammenreiben in einer Reibschale oder Mengen in einer Mengkapsel und weniger vollständig oder leicht im Schmelzgefässe selbst geschehen kann) zusammen geschmolzen und beide äussern nun fast stets hierbei eine chemische Wirkung auf einander, deren Resultat, je nach den verschiedenen Stoffen, sehr verschieden sein kann. Es können sich bei einem Schmelzen Gasarten entwickeln, für deren Abzug gesorgt sein muss; es kann dabei die Reduction eines oder mehrerer Metalloxyde vor sich gehen, wobei man dann gleichzeitig das oder die ausgeschiedenen Metalle in einen Regulus zu sammeln beabsichtigt; es kann eine Entschwefelung stattfin-

[1]) B. u. H.Ztg. 1855, p. 224.

den, neue Schwefelungen sich bilden und dergl. Kurz, die vor dem Schmelzen starren Körper können, ganz oder nur zum Theil tropfbar flüssig geworden, die mannigfachste Wirkung auf einander äussern. Für die einzelnen Fälle diese Wirkung vorauszusehen, sie durch zweckmässige Wahl der Zuschläge und passende Behandlung der Probe richtig einzuleiten und vor sich gehen zu lassen, bildet eine äusserst wesentliche Aufgabe der Probierkunst.

Schmelzapparate.

Das Schmelzen selbst wird in Tiegeln vorgenommen, die man so auszuwählen hat, dass sie die Temperatur, welche man zu geben beabsichtigt, vollkommen gut vertragen und auch von dem Schmelzgute nicht weiter angegriffen werden, als für das Gerathen der Probe unschädlich bleibt. Ob der Tiegel innen mit einer Auskleidung von Kohle zu versehen ist, richtet sich nach der Natur des beabsichtigten Processes. Gewöhnlich wird dann ein Kohlentiegel angewendet, wenn man jede Berührung und Einwirkung zwischen Tiegelwand und Schmelzgut vermeiden, auch dabei, wie häufig der Fall ist, durch die Kohlenwände zugleich eine Reduction bewirken will. Eben so ist es von dem beabsichtigten Processe abhängig, ob der Tiegel verschlossen werden kann oder ohne Deckel gebraucht werden muss. Im letzteren Falle geschieht das Schmelzen unter der Muffel des Probierofens, wo dann der Tiegel durch diese vor jedem Hineinfallen fremder Körper geschützt ist. Wird der Tiegel zu einem Schmelzen im Tiegelofen oder vor dem Gebläse mit einem Deckel versehen, so muss dieser so gut befestigt und lutiert sein, dass auch jetzt keine Verunreinigung zu dem Schmelzgute gelangen kann. Im Allgemeinen setzt man die Tiegel anfänglich einer schwächern Hitze aus, welche man nach und nach verstärkt. Dieses ist besonders nöthig, wenn sich Gasarten entwickeln. In manchen Fällen geschieht das Anfeuern des Windofens zweckmässig von oben. Man hat ferner darauf zu sehen, dass die stärkste Hitze, welche die Proben verlangen, lange genug anhält. Man wählt die Tiegel nicht grösser, als nöthig ist; wobei man jedoch zu berücksichtigen hat, ob das Schmelzgut Gasblasen entwickelt (aufsteigt oder sich aufbläht). Gut ist es auch, das Schmelzgut im Tiegel beim Einfüllen etwas zusammenzudrücken.

Sehr kleine Tiegel, welche im Zugofen oder vor dem Gebläse einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden sollen, lutiert man auf dem Untersatze mit feuerfestem Thon an, damit sie durch das Nachgeben und Niedersinken der Kohlen nicht verschoben oder umgeworfen werden können. Grössere Tiegel trennt man von dem Untersatze durch etwas zwischengestreute Knochenasche &c. Obiges Lutum sowohl, als auch das, mit welchem der Deckel auf dem Tiegel befestigt ist, lässt man nicht gern vor dem Einsetzen der Tiegel und dem Anfeuern des Ofens ganz trocken werden, da der Thon wegen der beim Trocknen entstehenden Risse sonst leichter abspringt und abblättert, als wenn er noch feucht war.

In Bezug auf die bei manchen Schmelzprocessen zu guter Schlackenbildung erforderliche Zusammensetzung der zu bildenden Silicate siehe den Abschnitt über die Schmelzbarkeit verschiedener Silicate und Hüttenprodukte.

§. 20. Das Abtreiben oder Cupellieren

Silberabtreiben. ist eine Arbeit, welche bei den Proben auf Silber und Gold sehr häufig vorkommt und bei diesen Proben erörtert werden soll.

§. 21. Das Gaarmachen oder Spleissen

Gaarmachen. ist ein dem Abtreiben verwandter Process, welcher bei den Proben auf Kupfer vorkommt und in früherer Zeit häufiger als jetzt ausgeübt wurde. Er wird entweder auf einer Capelle ausgeführt oder auf flachen thönernen Scherben, Gaar- oder Spleissscherben, im Muffelofen bei Weissgluth vorgenommen; er dient dazu, die letzten Mengen fremder Bestandtheile von einem gewonnenen Kupfer zu entfernen.

§. 22. Das Destillieren und Sublimieren.

Allgemeines. Dieser Process muss im Allgemeinen als bekannt vorausgesetzt werden. Wie von ihm für die Anstellung dokimastischer Proben Gebrauch gemacht wird, ist bei diesen Proben selbst näher angegeben.

§. 23. Sonstige Operationen.

Zu den gewöhnlichen Arbeiten des Probierers müssen noch

Chemisch-analytische Operationen.

gezählt werden: das Auflösen, Abdampfen, Niederschlagen, Filtrieren, Aussüssen, Decantieren, Zusammenkehren der letzten Theile der Niederschläge oder unlöslichen Rückstände mittelst eines kleinen Malerpinsels oder der Fahne einer Feder, Verbrennen der Filter und dergl. Sie müssen hier als durch ein Studium der allgemeinen unorganischen Chemie bereits bekannt vorausgesetzt werden; es mag hier nur in Bezug auf sie vor einigen Fehlern gewarnt sein, welche sich angehende Probierer leicht zu Schulden kommen lassen.

Vorsichtsmassregeln.

Man vermeide sorgfältig einen unnützen und schädlichen Überschuss der Auflösungs- und Fällungsmittel; abgesehen davon, dass ein solcher die Operationen unnöthig kostspieliger macht, verlängert er auch sehr häufig dieselben und macht die Resultate dadurch unsicher, dass er gewöhnlich später sehr belästigt und jedesmal, oft bedeutend, den regelmässigen Gang der Operation stört. Man vermeide unnütze Feuerung und zu hohe Temperatur beim Auflösen und Abdampfen; beschleunigt wird durch eine zu hohe Temperatur hierbei die Operation nie, wohl aber werden dadurch mechanische Verluste fast unvermeidlich, besonders beim Abdampfen.

Man muss es vermeiden, etwas im Glasgefässe zur Trockne zu dampfen, denn wenn dieses auch häufig gut gelingt, so ist man doch vor einem Springen des Gefässe nie völlig sicher. Wird das Eindampfen bis zum Eintrocknen fortgesetzt, so ist es häufig anzurathen, gegen das Ende des Processes die Masse fortwährend mit einem Glasstabe umzurühren, weil hierdurch am sichersten einem Verspritzen vorgebeugt wird; man kann auch oft schon jedes Verspritzen vermeiden, wenn man gegen das Ende der Operation die Temperatur sehr ermässigt. Will man in einer Schale oder in einem Becherglase digerieren, so wird dieses mit einem Uhrglase oder abgesprengten Retortenboden &c. bedeckt, damit entweichende Säure &c. sich zum Theil condensieren und in das Gefäss zurückfallen kann. Das Filter sei der Grösse des aufzunehmenden Niederschlags, Rückstandes &c. angemessen, aber stets um etwas kleiner, als der gebrauchte Trichter. Steht der Rand des Filters über dem Trichter hervor, so ist ein vollständiges Auswässern desselben nicht möglich und

man erhält dann stets falsche Resultate. Man benutze nur an der Spitze schräg abgeschnittene Trichter, deren Wände eine Neigung von 60° gegen einander haben, im Querschnitt also ein gleichseitiges Dreieck zeigen, weil nur in diesen sich das Filter gut und ohne Gefahr des Zerreissens glatt anlegen kann. Beim Filtrieren bestreicht man den Ausguss des Gefässes mit Talg und lässt die Flüssigkeit an einem Glasstabe auf das Filter laufen. Der Trichter mit dem Filter steht in einem geeigneten Stativ (Taf. V. Fig. 105).

Zum Auswässern des Niederschlags wendet man reines Regenwasser oder destilliertes Wasser und eine der bekannten Spritzflaschen (Taf. V. Fig. 106) an. Muss das Auswaschen lange Zeit fortgesetzt werden, so bedient man sich dazu der Auswaschflaschen (Taf. V. Fig. 107). Lässt man die tiefere Mündung a in das voll Wasser erhaltene Filter tauchen, so fliesst das Wasser aus b mit dem Sinken des Niveaus der Flüssigkeit im Filter nach, während durch c Luft in die Flasche dringt.

Nichts ist gewöhnlicher, als dass dem ungeübten Probierer die Geduld zum meist ganz unerlässlich nothwendigen vollständigen Aussüssen fehlt. Man darf dasselbe nur als beendigt ansehen, wenn eine (jedoch nicht zu kleine) geringe Menge des durchgelaufenen Aussüsswassers beim Verdampfen in einem Uhrglase, auf einer Porzellanplatte, oder am besten auf einem Platinbleche nicht den geringsten sichtbaren Rückstand mehr hinterlässt. Beim Decantieren versäume man nicht, den Rand des Glases oder der Schale an der Stelle, wo man ausgiessen will, mit etwas Talg zu bestreichen. Ein Filter darf nicht eher verbrannt und ein Niederschlag oder Rückstand nicht früher geglüht werden, bis er vollständig trocken geworden ist und stets nur bei einer allmählig steigenden Temperatur. Es ist gerathen, einen getrockneten Niederschlag erst möglichst vollständig vom Filter abzunehmen, dann das Filter anzubrennen und nachdem es vollständig verkohlt ist, erst höher zu erhitzen und einzuäschern. Der verbliebene Rückstand wird dann zu der grösseren Menge des zu glühenden Niederschlags gethan. Als Filterpapier kann man gutes unbedrucktes, ungeleimtes und wenig Asche gebendes Druckpapier benutzen (am besten ist das Schwedische

Filterpapier, welches auch die Deutschen chemischen Präparatenhandlungen liefern). Um nicht für jedes Filter die Aschenmenge bestimmen zu müssen, verbrennt man mehrere gemessene Bogen und bestimmt ihre Aschenmenge, später braucht man dann nur den Radius der einzelnen Filter zu messen, um ihre Aschenmenge zu berechnen. Die vollständigste Belehrung über diese Operationen findet man in den pag. 7 angeführten Werken, besonders in dem von Berzelius.

Siebenter Abschnitt.

Aufstellung und Angabe der durch die dokimastischen Proben gefundenen Resultate.

§. 24. Allgemeines.

Allgemeines.

Bei einer dokimastischen Probe in ihrer Vollendung genügt es nicht, die Trennung des zu bestimmenden Metalles von den übrigen Bestandtheilen der Probe auf das reinste und vollständigste zu bewirken, sondern es muss die Methode auch in der kürzesten Zeit, bei der grösstmöglichen Anzahl Proben, selbst bei beschränkten Kenntnissen der mit ihrer Ausführung beauftragten Individuen die grösstmögliche Genauigkeit gewähren und, ohne genaue Kenntnisse der Verbindung, mit der man es zu thun hat, allgemein anwendbar sein.

Zuweilen werden von den Probierern auch die massanalytischen, volumetrischen oder Titrierproben angewandt. Dieselben bezwecken die quantitative Bestimmung eines Metalles &c. durch Lösungen, welche ein bestimmtes Quantum Reagens in einem gewissen Volumen enthalten und deren verbrauchte Mengen durch graduierte Röhren (Büretten, Tropfgläser) gemessen werden. Wegen ihres bestimmten Gehaltes (Titre) an Reagens nennt man diese Lösungen titrierte oder Normal-Flüssigkeiten.

Die Vollendung einer Operation gibt sich durch sichtbare

Erscheinungen zu erkennen, und zwar kann die Reaction von der Art sein, dass

1. mittelst der titrierten Flüssigkeit der zu untersuchende Körper, welcher eine Säure oder eine Basis ist, gerade gesättigt wird (Sättigungsanalysen, anwendbar für Säuren, Pottasche, Soda &c.);

2. mittelst der titrierten Flüssigkeit der zu bestimmende Körper in fester Form niedergeschlagen und die Reaction daran erkannt wird, dass kein Niederschlag mehr entsteht (Fällungsanalysen, z. B. Pelouze's Kupferprobe, Gay-Lussacs Silberprobe);

3. der zu bestimmende Körper mit Hülfe der Probeflüssigkeit oxydiert oder reduciert wird, wobei das Eintreten gewisser Farben oder deren Verschwinden Kriterien für die beendigte Reaction sind. (Oxydations- und Reductionsanalysen, Schwarz' Kupferprobe, Margueritte's Eisenprobe, Manganproben.)

Auch werden in den Bereich der Probierkunst die colorimetrischen Proben hineingezogen, welche darauf beruhen, dass eine durch die zu ermittelnde Substanz gefärbte Lösung um so intensiver erscheint, je mehr von ersterer darin enthalten ist. Stellt man sich alsdann eine Flüssigkeit von bekanntem Gehalte mit bestimmter Farbenintensität her, so lässt sich durch Verdünnung der Probeflüssigkeit die Farbenintensität in beiden Flüssigkeiten gleichstellen. Aus dem gemessenen Volumen der Probeflüssigkeit und dem Gehalt der Musterflüssigkeit kann alsdann die Quantität des fraglichen Körpers berechnet werden. (Heine's, Jaquelains, von Huberts und Müllers Kupferproben, Herapaths und Ragsky's Eisenproben.)

Zuweilen treibt man durch passende Agentien einen Bestandtheil aus der zu untersuchenden Substanz gasförmig aus und berechnet aus dem dadurch entstehenden Verlust den Gehalt des zu ermittelnden Körpers. (Fresenius' und Wills Pottaschen-, Soda- und Braunsteinprobe.)

Es kann sehr häufig erwünscht sein, aus der Aufstellung eines Resultats nicht nur die schliesslich gefundenen Zahlenverhältnisse zu ersehen, sondern auch zugleich die Methode, welche bei der Untersuchung befolgt wurde, kurz mit angeführt zu fin-

den. Eine Vergleichung von Aufbereitungsmanipulationen, Hüttenprocessen &c. verschiedener Gegenden wird häufig sehr erschwert und ungenauer, wenn man dabei Resultate dokimastischer Untersuchungen benutzen muss, ohne die Verfahrungsweise bei der Probe zu kennen. Eine solche Vergleichung verschiedener Hüttenprocesse wird noch erschwert, wenn der Probierer, wie es in manchen Gegenden üblich ist, seine Angaben nicht genau so macht, wie er sie durch die Probe gefunden hat, sondern erst nachdem er zuvor einen durch locales Gesetz oder Gewohnheit vorgeschriebenen Abzug oder Zusatz zu denselben gemacht hat. Diese Abänderung gefundener Gehalte, so wie auch wohl das Nichtangeben der ganzen Quantität eines vorhandenen und gefundenen nutzbaren Metalles, das aber als weniger wesentlicher Nebenbestandtheil betrachtet wird, hat gewöhnlich den Zweck, den Hüttenanlagen eine Vergütung für ihre unvermeidlichen Metallverluste, ein sogenanntes Remedium, zu gewähren. Es sollen hier nun nicht die Gewohnheiten aufgeführt werden, welche verschiedene Bergwerksgegenden in dieser Beziehung früher oder jetzt noch beobachten, sondern der angehende Berg- und Hüttenmann nur auf deren Existenz aufmerksam gemacht werden, um sich für specielle Zwecke genau mit ihnen bekannt zu machen, da, sobald man diese Gesetze und Gewohnheiten kennt, alle Veranlassung zu Irrthümern aus diesem Grunde wegfällt. Der Probierer, welcher seine Gehaltsangaben, wie gewöhnlich der Fall ist, nur für solche Personen aufstellt, welche mit allen örtlichen Verhältnissen bekannt sind, muss sich genau nach diesen Verhältnissen richten. Sobald er jedoch seine Angaben für ein weiteres Publikum oder allgemein verständlich aufstellen will, darf er nur die durch die Proben selbst gefundenen Zahlenverhältnisse nebst kurzen Bemerkungen, welche den gewählten Untersuchungsweg erkennen lassen, angeben.

Da, wo viele Proben ähnlicher Art gemacht werden müssen, pflegt die Gehaltsangabe in vorgerichtete Formulare mit Rubriken, welche zur sichern und genauen Bezeichnung der untersuchten Substanzen dienen, eingetragen zu werden und haftet dann der Probierer durch seine Unterschrift für die Richtigkeit seiner Angabe. (Die Handelswardeine pflegen den aus unrichti-

gen Angaben etwa erwachsenen Schaden tragen zu müssen.) Formulare dieser Art sind die sogenannten Wardeinscheine, für den Handel mit edlen Metallen bestimmt, und die sogenannten Probenzettel, welche für die Erzannahme von Seiten der Hütten dienen. Letztere pflegen dann, ausser den Colonnen für die einzutragenden Metallgehalte und die gefundene Nässe, auch noch solche für das Trockengewicht der Erzpost, für das Datum der Anlieferung derselben, für den Namen des Eigenthümers, der Grube oder des Pochwerks, in dem die Aufbereitung geschah, für die Bezeichnung der Schliechsorte u. dergl. zu enthalten [1]).

Zu Přibram in Böhmen wird z. B. das Silber und Blei im Centner Erz nach folgenden Taxen bezahlt:

Silbertaxe.

½	Loth mit	—	Gldn.	10	Kr.
¾	„ „	—	„	12	„
1—1¾	„ „	—	„	30	„
2—2¾	„ „	—	„	42	„
3—5¾	„ „	—	„	50	„
6—8¾	„ „	1	„	—	„
6—12¾	„ „	1	„	10	„
13—15¾	„ „	1	„	12	„
16 u. darüber	„	1	„	15	„

Bleitaxe.

5—15	Pfd. mit	3	Kr.
16—30	„ „	4	„
31—45	„ „	4½	„
46 u. darüber	„	5	„

Zur Ermittelung des Er- und Verkaufswerthes von Erzen hat von Banto allgemeine Formen entwickelt: Österr. Zeitschr. 1855, Nr. 38, 39, 42.

Alle dokimastischen Proben müssen wenigstens doppelt angestellt werden, da der Probierer nur durch die Übereinstimmung der Resultate bei gut gerathenen Proben Gewissheit über deren Richtigkeit erhält. Mitunter ist es gut, eine Substanz auf zwei verschiedenen Wegen dokimastisch zu untersuchen, weil

---

[1]) Als Beispiele siehe Regulativ für die Erzannahme bei den Freiberger Hüttenwerken im Jahrbuche für den Berg- und Hüttenmann auf 1855, pag. 119. — Wehrle's Probier- und Hüttenkunde Bd. I, pag. 43—50, 69—79 (System in Ungarn und Tyrol). — Schemnitz: Kraus, Jahrb. 1854, pag. 78.

man dadurch nicht selten eine grössere Sicherheit für die Gehaltsangaben gewinnt. Das Resultat der besseren Probiermethode verdient dann zwar stets das grössere Vertrauen, allein das Resultat einer weniger genauen Methode kann mitunter zu einer Bestätigung benutzt werden. Wenn sich Differenzen in den Resultaten der nach den besten Methoden angestellten Proben zeigen, so sind die Resultate zu verwerfen und die Probe muss wiederholt werden. Diese Differenzen können einmal durch die Ungeschicklichkeit des Probierers, ungenügende Apparate, Gefässe und sonstige Hülfsmittel oder einen unglücklichen Zufall, dann durch ein fehlerhaft genommenes oder vorgerichtetes Probiergut oder drittens auch durch die Unvollkommenheit auch dieser Probiermethoden entstehen. Differenzen, welche aus den ersten beiden Gründen entsprungen sind, können leicht durch eine zweckmässigere Wiederholung der Probe oder durch ein genauer und richtiger genommenes Probiergut beseitigt werden; sind sie aber durch den dritten Grund hervorgerufen, so können sie nur durch eine bessere Probiermethode, also einen Fortschritt der Probierkunst, gehoben werden.

Alle bis jetzt bekannt gewordenen Probiermethoden gewähren keine absolute, völlig mathematisch genaue Schärfe und man muss daher bei allen Probiermethoden kleine Differenzen in ihren Resultaten bis zu gewissen Grenzen zulassen. Diese Grenzen sind für die Proben auf verschiedene Körper sehr abweichend. Während sie bei den Proben auf Gold und Silber fast verschwinden (bis etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Tausendtheile), betragen sie bei mehreren anderen Metallen ein bis mehrere Procente. Die Untersuchungsmethoden für die Körper, welche einen höheren Handelswerth haben, liefern im Allgemeinen genauere Resultate, als solche für die geringwerthigern Körper; doch finden auch hiervon mehrfache Ausnahmen statt. Zahlen für die Grenzen der Differenzen, welche bei den verschiedenen Untersuchungsmethoden, als aus der Unvollkommenheit derselben entspringend, zu vernachlässigen sind, können nicht füglich angegeben werden, weil dieselbe Methode sehr häufig für ein homogeneres oder für ein anderes, verschieden zusammengesetztes Probiergut sehr abweichende Grenzen der Verlässigkeit und stimmender

Genauigkeit gewährt. Ausserdem muss noch berücksichtigt werden, dass nach derselben Methode ganz übereinstimmend erhaltene Resultate dennoch mehr oder weniger von der Wahrheit abweichen können.

Die Differenzen der Probenresultate müssen nun aber vor der definitiven Gehaltsangabe zu einem kaufmännischen oder technischen Gebrauche völlig ausgeglichen sein, entweder durch eine Wiederholung der Probe und durch bei gutem Gerathen derselben erlangte Übereinstimmung der Resultate, oder indem man aus Resultaten, die nur innerhalb solcher Grenzen abweichen, welche den Umständen gemäss zulässig erscheinen, das arithmetische Mittel zieht. In letzterem Falle ist es oft zweckmässig, ausser dem mitttleren Gehalte die einzelnen gefundenen Gehalte selbst anzugeben. Die für den Handel mit edlen Metallen unbeachtet zu lassenden Differenzen liegen noch innerhalb der Schwankungen des Handelscurses. Die bei der Ausprägung der Münzen zu gestattenden Differenzen sind durch die Münzgesetze der verschiedenen Staaten bestimmt. Für verschiedene Bergwerksdistrikte, in denen sehr häufig dieselben Substanzen von verschiedenen Probierern untersucht werden, gelten verschiedene, mehr oder weniger abweichende Gesetze und Gewohnheiten.

Der Probierer, dessen Gehaltsangaben zunächst bestimmt sind, für das tägliche praktische Bedürfnis Hülfe und Nutzen zu gewähren, hat von diesen zum Theil lokalen Verhältnissen die genaueste Kenntnis zu nehmen, aber er darf das weitere Ziel der Probierkunst, mit der Wahrheit möglichst genau zusammenfallende Resultate zu erreichen, nie aus den Augen verlieren.

Zweite Abtheilung.

Quantitative dokimastische Proben.

Erster Abschnitt.

Proben auf Blei.

§. 25. Mängel der trockenen Bleiproben.

Ungenauigkeit der Bleiproben.

Man kennt keine Methode, den ganzen Bleigehalt eines Erzes, Hüttenproductes, Abfalles, Kunstproductes &c. durch eine dokimastische Probe völlig abzuscheiden und mit Schärfe zu bestimmen. Die besten Probiermethoden auf trockenem Wege geben den Bleigehalt schwankend und stets zu niedrig an und zwar in der Art, dass die Gewichtszahl des gefundenen Resultates um $^{3}/_{100}$—$^{12}/_{100}$ zu erhöhen ist, um dem wirklichen Gehalte möglichst nahe zu kommen. Wenn z. B. eine gerathene und bei Wiederholung übereinstimmende Bleiprobe 40 oder 50 Procent Blei in einem Probiergute finden liess, so wird der wahre Bleigehalt desselben meist 44 oder 55 Procent oder mehr betragen. Je ärmer das Probiergut ist, um so mehr scheint verhältnismässig dieser Bleiverlust zu steigen. Da es jedoch an einem sicheren Anhalten für dieses Minderausbringen bei den einzelnen Proben fehlt, so wird bei allen für Bergbau und Hüttenbetrieb bestimmten Proben nie eine Zurechnung gemacht und der Bleigehalt, gewöhnlich nur bis auf volle Procente ausgewogen, genau so angegeben, wie er gefunden wurde.

Ursachen der Ungenauigkeit.

Die Ungenauigkeit der trockenen Bleiproben hat ihren Grund

1. in der Flüchtigkeit des Bleies;

2. in der Anwesenheit von Substanzen, welche sich mit dem Blei legieren. Gold und Silber gehen fast vollständig ins Blei; man bestimmt ihr Gewicht und zieht dasselbe von dem des

erhaltenen Bleiregulus ab, wenn der Gehalt davon 1 Procent und darüber beträgt. — Kupfer wird theilweise reduciert und verunreinigt das Blei um so mehr, je weniger Schwefel vorhanden ist, durch welchen dasselbe in der Schlacke zurückgehalten werden kann. Bei 1—5 Procent Kupfer im Bleiglanz geht dasselbe fast ganz in die Schlacke. Der Kupfergehalt im Bleikorn lässt sich durch ein Gaarmachen desselben nur höchst ungenau ermitteln. — Zink bleibt theilweise beim Blei, besonders bei armen, sehr zinkischen Erzen. — Arsen verbindet sich mit dem Blei und veranlasst durch Bildung eines Schwefelsalzes, $(\overset{\prime}{Pb}, \overset{\prime}{Cu})\overset{\prime\prime\prime}{As}$, eine Verschlackung des Bleies. Wenngleich Eisen zum Arsen verwandter ist, als Blei, so wird dieses Schwefelsalz von Eisen doch nicht vollständig zerlegt. Zweckmässig werden arsenhaltige Erze vorher geröstet oder bei Mangel an Schwefel in einer bedeckten Tute unter der Muffel schwach geglüht, wobei Arsen wegraucht. — Antimon geht theilweise ins Bleikorn, theils in die Schlacke, wenn gleichzeitig ein vorhandener Schwefelgehalt die Bildung eines Schwefelsalzes begünstigt. Einer theilweisen Entfernung des Antimons durch Rösten setzt meist die Leichtschmelzbarkeit der Antimonverbindungen Hindernisse in den Weg, so dass bei der schwierigen Trennung des Antimons vom Blei nur allein der nasse Weg genauere Resultate liefert. Obgleich in diesem Falle die Harzer Pottaschenprobe besser ist, als die Freiberger Probe mit schwarzem Fluss und Eisen, so lässt erstere doch viel zu wünschen übrig;

3. in dem Vorhandensein von Substanzen, welche das Blei durch Bildung von Schwefelsalzen zur Verschlackung disponieren, wie Antimon und Arsen.

Kommen die sub 2 und 3 bezeichneten Substanzen zu gleicher Zeit im Bleierz vor, so lässt sich der trockene Weg gar nicht mehr anwenden, z. B. beim Bournonit, bei Gemengen von Bleiglanz und Fahlerzen.

Trotz dieser Ungenauigkeit sind die bessern Methoden in den bei weiten meisten Fällen doch genügend, den Werth eines Erzes &c. zu bestimmen oder den Hüttenbetrieb zu controlieren, da das Resultat der Proben sich annähernd gleich bleibt.

Mit theilweiser Hülfe des nassen Weges lässt sich mit-

unter ein etwas genaueres Resultat erreichen oder wird noch eine Probe auf Blei möglich, wenn der rein trockne Weg aufhört, auch nur annähernd verlässig zu sein. Eine dokimastische Probe ganz auf nassem Wege, so etwa, wie wir solche für Kupfer kennen, ist bis jetzt noch nicht aufgefunden. Auch geben die Massanalysen oder Titriermethoden[1]) nur bei reinen Substanzen ein einigermassen befriedigendes Resultat. Man wägt dabei das ausgebrachte Metall nicht direct, sondern berechnet dessen Gehalt aus einer Zersetzung. Dabei können eine Menge unverträglicher Stoffe existieren, welche das Resultat in unrichtiger Weise ändern, ohne dass man eine Anzeige davon hat.

§. 26. Classification der Bleiproben.

Classification.

Die Wahl eines Probierverfahrens für eine bleihaltige Substanz richtet sich meist nach der Qualität und Quantität der damit vorkommenden fremdartigen Körper. Dabei sucht man die Probe dem jedesmaligen localen Hüttenprocess möglichst anzupassen. Es lassen sich die Probiermethoden im Allgemeinen in nachstehende Abtheilungen bringen:

I. Erze und Hüttenproducte &c., welche das Blei an Schwefel (oder Selen) gebunden enthalten,

z. B. Bleiglanz, $Pb\dot{S}$ mit 86,57 Pb, Bleistein, Selenblei, Ofenbrüche &c.

A. Erze &c. mit einem geringen Gehalte an fremden Schwefelungen, dagegen mit einem grösseren oder geringeren Gehalte an erdigen Substanzen, z. B. reinere Bleiglanzschlieche.

1. Schmelzen mit Pottasche (Oberharz).

2. Schmelzen mit schwarzem Fluss oder Pottasche und Mehl (Victor-Friedrichshütte am Harz, Holzappel &c.).

3. Schmelzen mit schwarzem Fluss (Pottasche und Mehl oder Pottasche und Kohlenstaub) und Eisen (Freiberg, Přibram, Tarnowitz, Verfahren auf hngl. und Franz. Hütten).

---

[1]) Dr. H. Schwarz, praktische Anleitung zu Massanalysen. Braunschw. 1855. — Dr. J. Mohr, Lehrb. d. chem.-analyt. Titriermethode. Braunschweig 1855. — Kerl, Handb. d. metallurg. Hüttenkunde. Bd. II. pag. 11.

4. Schmelzen mit Reductions- und Flussmitteln in schmiedeeisernen Tiegeln (Verfahren auf Engl. und Belgischen Hütten, zu Stolberg bei Aachen, zu Ramsbeck &c.).

B. Erze &c. mit einem bedeutenden Gehalte an fremden Metallschwefelungen (Zinkblende, Schwefelkies, Kupferkies &c.) oder Antimon- und Arsenmetallen und mit mehr oder weniger erdigen Substanzen.

1. Rösten und Schmelzen mit Reductions- und Flussmitteln (Verfahren am Communion-Unterharze).

2. Aufschliessen mit Schwefelsäure und Schmelzen des gebildeten schwefelsauren Bleioxyds mit Reductions- und Entschwefelungsmitteln.

C. Bleiarme Substanzen mit einem bedeutenden Gehalte an erdigen Körpern, z. B. Aufbereitungsabgänge, Fluthafter &c.

1. Schmelzen mit Entschwefelungs- und Flussmitteln und einer abgewogenen Silbermenge.

2. Rivot's Schmelzmethode mit kräftigen Solvierungsmitteln und Eisen.

3. Indirectes Verfahren durch Rechnung.

II. Oxydierte Erze und Producte.

A. Das Bleioxyd ist an fixe Mineralsäuren (Schwefelsäure, Chromsäure, Phosphorsäure, Arsensäure &c.) gebunden, z. B. Bleivitriol, Grünbleierz, Gelbbleierz &c.

1. Schmelzen mit Reductionsmitteln (schwarzem Fluss oder Pottasche und Mehl, oder Pottasche und Kohlenstaub), z. B. Grünbleierz, Gelbbleierz, Chlorblei &c.

2. Schmelzen mit Reductionsmitteln und Eisen, z. B. Bleivitriol, arsensaures und arsenigsaures Bleioxyd &c.

B. Das Bleioxyd ist frei oder an Kieselsäure, Kohlensäure oder eine organische Säure gebunden.

1. Schmelzen mit Reductionsmitteln (schwarzem Fluss oder Pottasche und Mehl, oder Pottasche und Kohle &c.), z. B. Bleiglätte, Abstrich, Weissbleierz &c.

2. Schmelzen mit Reductions- und Solvierungsmitteln (Borax, Glas &c.), z. B. Herd, Bleischlacken &c.

III. Bleilegierungen.

Probe mit Schwefelsäure.

Erstes Kapitel.

Probierverfahren für Erze und Hüttenproducte, welche das Blei an Schwefel (oder Selen) gebunden enthalten.

A. Erze und Hüttenproducte mit einem geringen Gehalte an fremden Schwefelungen und einem grösseren oder geringeren Gehalte an erdigen Beimengungen.

§. 27. Schmelzen mit kohlensaurem Kali (Pottasche).

Verfahren. Von dem sehr fein geriebenen Probiergute wird (auf den Oberharzer Hütten) 1 Centner abgewogen, mit dem 3—4fachen Gewichte gereinigter, trockener und feingepulverter Pottasche vermengt und in einem kleinen Thontiegel [1]) (Taf. III. Fig. 66 a) mit einer fast $1/4$ Zoll hohen Lage abgeknisterten Kochsalzes bedeckt. Die so vorgerichteten Proben werden in die völlig geheitzte Muffel eines grossen scharf ziehenden Probierofens (Taf. I. Fig. 16, 17) gestellt. Bei mit abgeäthmeten Kohlen dicht zugelegtem Muffelloche bleiben sie in der höchsten Temperatur des Ofens, bis sie in dünnen Fluss gekommen sind (nach 20—30 Minuten). Die Zugöffnungen werden sodann sämmtlich geschlossen und die Muffel geöffnet, bis die Temperatur so weit herabgesunken ist, dass die Tiegel braunroth aussehen und der Blei haltende Dampf über ihnen sich sehr vermindert hat oder verschwunden ist. In dieser Hitze werden die Tiegel, deren Inhalt jedoch stets

---

[1]) Es kostet dem metallurgischen Laboratorium zu Clausthal 1 Schock kleine Bleitiegel (Taf. III. Fig. 66 a) 5 Ggr.; 1 Schock grosse Bleitiegel (Taf. III. Fig. 66 b) 8 Ggr.; 1 Schock Ansiedescherben (Taf. III. Fig. 63) 2 Ggr. 6 Pf. Sämmtliche Materialien werden aus Goslar bezogen; die Muffeln dagegen, welche feuerfester sein müssen, aus Uslar (pag. 72). Es kostet 1 grosse Muffel 6 Ggr. 6 Pfg.; 1 mittlere M. 5 Ggr. 4 Pf. und eine kleine M. 3 Ggr.; 1 Muffelblatt zu grossen und mittleren Muffeln 2 Ggr. 2 Pf. und für kleine 1 Ggr. 6 Pf.

dünnflüssig bleiben muss, je nach der Schmelzbarkeit der Beimengungen des Probierguts und dem Zuge des Ofens längere oder kürzere Zeit (10—25, gewöhnlich 10 Minuten) gehalten. Man hat diese Periode, während der man kalt gehen lässt, das Abdampfen oder Kaltgehen der Proben genannt.

Der Ofen wird nun wieder auf seine anfängliche Temperatur gebracht, indem die Zugöffnungen ganz geöffnet und die Muffel geschlossen wird. 10—15 Minuten dieses Heissthuns reichen in den meisten Fällen hin; nur arme Erze &c., welche dabei eine grössere Menge von Arsen oder von Schwefelungen des Eisens, Zinks und Kupfers enthalten, lässt man wohl 5—10 Min. länger heiss gehen.

Hat man viele Proben anzufertigen, so ist es gerathen diejenigen, welche grössere Mengen fremder Schwefelungen enthalten oder durch ihren Erdengehalt strengflüssiger sind, mit etwas Borax zu beschicken oder ohne solchen in den heisseren hinteren Theil der Muffel, die sehr bleireichen und sonst leicht schmelzenden dagegen vorn in die Muffel zu bringen, da letztere hier genügend heiss gehen und mehr von der Luft als die tiefer stehenden Proben getroffen werden.

Die erkalteten Tiegel werden zerschlagen, die gewonnenen Bleikönige von jeder etwa anhaftenden Schlacke oder Tiegelmasse gereinigt und, war die Probe sonst gerathen, ihr Gewicht bestimmt.

Man darf die Proben nicht zu rasch abkühlen, weil die Schlacke dabei leicht springt und der darunter befindliche, noch halbflüssige König in mehrere Stücke zerrissen wird.

Bei einer gut gerathenen Probe ist das Blei zu einem Korne zusammengeschmolzen, verhält sich gegen Hammer und Messer wie reines Blei und besitzt auch dessen Farbe. Zeigen die Schlacken an ihrer Ablösungsfläche vom Metallkorne bleigraue, metallisch glänzende Stellen, so pflegt sich auch gleichzeitig um das Korn eine dünne Lage nicht völlig zersetzten glänzenden Schwefel- oder Unterschwefelbleies gelegt zu haben, die, wenn diese Erscheinung in hohem Grade eintritt, sich in feinen Schüppchen abreiben oder wegnehmen lässt. Das Bleikorn selbst zeigt dann auf der Oberfläche einen starken Metallglanz, der nicht die

reine Bleifarbe, sondern einen dunkleren schwärzlichen Ton hat. Proben dieser Art sind zu verwerfen, sie haben nicht lange genug abgedampft oder sind dabei zu kalt geworden; sie geben den Bleigehalt zu niedrig an und zwar oft sehr bedeutend. Bei Proben, welche in der letzten Schmelzhitze zu lange im Ofen gestanden haben, findet sich auch wohl ein sehr blankes Bleikorn; hier fehlt aber die Lage von unzersetztem Schwefelblei und die glänzenden Stellen an der das Korn umgebenden Oberfläche der Schlacken. Währt die Einwirkung der Hitze und der Luft zu lange, so kann, ausser Verlust durch Bleiverflüchtigung, eine Verschlackung von Bleioxyd möglich werden. Ein sprödes, im Bruche blättriges und glänzendes weisses Korn deutet auf Mangel an Fluss oder einen Antimon- und Arsengehalt. Bei gerathenen Proben pflegt das Bleikorn ein, wenn auch nicht mattes, doch auch nicht stark glänzendes, bläuliches Ansehen zu haben. Die Schlacke muss völlig gleichartig sein und sich gleichmässig gegen den Boden des Tiegels hin gesenkt haben, so dass sie nicht in starker Lage an den obern Seitenwänden des Tiegels anklebt; sie beweist hierdurch, dass sie in gehörigem Flusse gewesen ist. Sie muss das Bleikorn in (etwa $\frac{1}{4}$ Zoll dicker) starker Lage überdeckt haben. Die Kochsalzdecke oder eine jetzt entstandene, mehr oder weniger gefärbte, Kochsalz und kohlensaures Kali enthaltende Schlacke überlagert in noch stärkerer Schicht die eigentliche dunkelgefärbte, die fremden Metalloxyde enthaltende Schlacke. Eine poröse, Metallkörner enthaltende Schlacke deutet auf eine geringe Flussmenge oder eine zu niedrige Temperatur; eine glasige glänzende Schlacke auf zu hohe Temperatur und Bleiverschlackung. Probe und Gegenprobe müssen ausserdem gleichen Gehalt angeben.

B l e i s t e i n, K r ä t z s c h l i e c h und B l e i r a u c h schmilzt man bei Zusatz von etwas Borax und Kohlenstaub mit Pottasche und lässt bei ersterem die Hitze etwas länger (an $\frac{3}{4}$ Stunden) dauern, als bei Erzen. Bei seinem nicht unbedeutenden Bleigehalt (30 Procent und darüber) gibt die Pottaschenprobe für den Bleistein eben noch zufriedenstellende Resultate. Gewöhnlich werden die Steine geröstet und nach §. 32 probiert.

Theorie. Die Theorie dieser Bleiprobe mag aus Folgendem erhellen:

Wird völlig reiner Bleiglanz mit dem 3—4fachen seines Gewichts guter trockener Pottasche genau vermengt, in eine thönerne Retorte gebracht und diese in die Muffel des Probierofens so eingesetzt, dass ihr Hals aus dem Muffelloche vorragt, während mit der Halsmündung ein Glasrohr genau verbunden ist, welches in einen Vorstoss geht, aus dem es durch ein zweites Rohr weiter geleitet wird, so bemerkt man, dass sich anfänglich nur etwas Wasser in dem Vorstoss ansammelt, von dem stets vorhandenen geringen Feuchtigkeitsgehalte der Pottasche herrührend; später, bei eintretender Rothgluth in der Retorte, entwickelt sich ein Gas, welches sich bei näherer Untersuchung als reines Kohlensäuregas, namentlich frei von schwefliger Säure, zeigt. (Prüfungsmittel: Mangel des Geruchs, Durchleiten des Gases durch eine mit etwas Schwefelsäure roth gemachte Auflösung von mangansaurem Kali, durch Kalk- und Barytwasser und durch eine Auflösung von Ätzkali und weitere Untersuchung der gewonnenen Salzlösung). Die Gasentwicklung wird bei stärkerer Rothgluth heftiger, ohne abweichend zusammengesetzte Gase zu liefern, hört aber nach einiger Zeit wieder auf. Man kann, um der völligen Zersetzung sicher zu sein, die Retorte eine Stunde lange in stärkster Rothgluth halten. Nach dem Erkalten und Zerschlagen derselben findet sich im Halse der Retorte etwas reines und kohlensaures Bleioxyd abgelagert, dann ein reiner Bleikönig auf dem Boden und über demselben eine braune Schlacke, frei von kleinen Bleikörnern. Sie besteht dem bei weiten grössten Theile nach aus Schwefelkalium nnd noch unzersetzter Pottasche, dann aus etwas kieselsaurem Kali, von aus der Retorte aufgenommener Kieselerde herrührend. Wird diese Schlacke mit Wasser behandelt, bis sich nichts mehr auflöst, so kann man in der Lösung leicht die eben genannten Stoffe nachweisen. Die Auflösung ist farblos und scheidet mit Säuren übersättigt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff keinen Schwefel ab. Bei der Behandlung der Schlacke mit Wasser bleibt in schwarzen Flocken Schwefelblei zurück, dessen äussere Beschaffenheit schon zeigt, dass es nicht unzersetzter Bleiglanz, sondern aus einer chemischen Verbindung abgeschiedenes Schwefelblei ist.

Wird die braune Schlacke aus der Retorte in unbedeckte kleine Tiegel gefüllt und unter die heisse Muffel des Probierofens zurückgebracht und geschmolzen, so hat sich nach einiger Zeit, die Schlacke mag mit einer Kochsalzdecke versehen gewesen sein oder nicht, am Boden der Tiegel von neuem ein Bleikorn ausgeschieden und die braune Schlacke zeigt sich nun entfärbt. Nimmt man die Tiegel zu früh wieder aus dem Ofen, so ist nur die obere Lage der Schlacke entfärbt und die untere tiefer liegende noch völlig unverändert. Die entfärbte Schlacke besteht ausser aus kohlensaurem Kali aus schwefelsaurem Kali und enthält keine Spur Schwefelkalium mehr.

Bei der oben beschriebenen Bleiprobe geht nun bei der anfänglich starken Hitze der Process wie in der Retorte vor sich, d. h. das Kali des kohlensauren Kalis verwandelt sich in Kalium, indem es seinen Sauerstoff an den Schwefel des Bleiglanzes abgibt und damit Schwefelsäure bildet; das frei gewordene Kalium entzieht einem anderen Theile Bleiglanz Schwefel, indem sich Schwefelkalium bildet. Der Bleiglanz würde nun auf diese doppelte Art bald seinen ganzen Schwefelgehalt verlieren, wenn sich nicht eine Verbindung, ein Schwefelsalz von Schwefelkalium mit Schwefelblei, bildete, welches aller ferneren Einwirkung des kohlensauren Kalis widersteht ($4\ [KO,\ CO^2] + 7\ Pb\,S = 4\ Pb + 3\ [KS,\ Pb\,S] + KO,\ SO^3 + 4\ CO^2$). Die Kohlensäure des so zur Zersetzung kommenden kohlensauren Kalis entweicht mit der durch die gebildete Schwefelsäure entwickelten Kohlensäure gemeinschaftlich, sie verursacht ein Aufblähen der Masse, wodurch auch bereits ausgeschiedene Bleikügelchen mit gehoben werden und vielleicht mit etwas Schlacke an den oberen Tiegelwänden haften bleiben könnten. Sie würden hier oxydieren und gelbe Flecke veranlassen. Bleiverluste auf diese oder ähnliche Art zu verhüten, ist die Kochsalzdecke bestimmt, welche gewissermassen zum Abspülen der Tiegelwände dient.

Der atmosphärische Sauerstoff wird nun durch die Kochsalzdecke bei den offenen Tiegeln nicht völlig abgeschlossen. Beim Abdampfen oxydiert derselbe das in derSchlacke enthaltene obige Schwefelsalz unter Bildung von schwelsaurem Kali und ei-

nem Theil schwefelsaurem Bleioxyd. Dieses wirkt bei dem letzten Heissthun in der Weise zerlegend auf das noch in der Schlacke enthaltene Schwefelblei ein, dass sich metallisches Blei erzeugt ($Pb\,S + Pb\,O, SO^3 = 2\,Pb + 2\,SO^2$). Aus der hierbei dünnflüssig gewordenen Schlacke scheiden sich die reducierten Bleitheilchen gut ab. Steine muss man länger kalt gehen lassen, als Erze.

Beurtheilung dieser Proben. Die Pottaschenprobe setzt im Allgemeinen eine grosse Übung und Aufmerksamkeit des Probierers voraus und es ist auch, wenn man ohne vergeblichen Vorversuch sogleich und ohne nöthige Wiederholung der Probe den richtigen Gehalt finden will, eine allgemeine Kenntnis von den Nebenbestandtheilen des Probierguts, so weit sie z. B. durch mineralogische Hülsfmittel zu erreichen ist, erforderlich. Zum Gelingen der wenig Vorbereitung erfordernden Proben nach dieser Methode, welche nur im Muffelofen, aber dann in grösserer Anzahl (bis 50 auf einmal) angestellt werden können, ist es unumgänglich erforderlich, dass das Abdampfen der Proben zu rechter Zeit und in dem gehörigen Grade vorgenommen und wieder unterbrochen werde. Lässt man zu lange kalt gehen, so wird im Verhältnis zu dem in der Schlacke noch vorhandenen Schwefelblei zu viel schwefelsaures Bleioxyd gebildet und es entsteht durch Einwirkung beider auf einander beim letzten Heissthun leicht verschlackbares Bleioxyd ($Pb\,S + 3\,Pb\,O, SO^3 = 4\,Pb\,O + 4\,SO^2$). Wird das Abdampfen zu früh unterbrochen, so wird nur wenig Schwefelblei des Schwefelsalzes oxydiert und bei Einwirkung des Oxydierten auf das Schwefelblei entsteht Unterschwefelblei, welches entweder in der Schlacke bleibt, oder sich ans Bleikorn anlegt ($2\,Pb\,S + Pb\,O, SO^3 = Pb^2\,S + 2\,Pb + 2\,SO^2$). Die Erfahrung gibt hierfür allein Mittel an die Hand, lässt aber leicht im Stiche, so dass der Ausfall der Probe misslicher wird, als bei einigen der im Nachstehenden beschriebenen Probiermethoden.

Bei einem Antimongehalte des Probiergutes verdient diese Probe den Vorzug vor den übrigen, indem der grösste Theil des Antimons im geschwefelten und oxydierten Zustande in der Schlacke bleibt. Ein Salpeterzusatz wirkt förderlich. — Arsen und Schwefelarsen rauchen während des Schmelzens grössten-

theils weg, veranlassen jedoch stets die Bildung eines spröden Metallkornes. Schwefelkupfer bleibt zum grossen Theil in der Schlacke, ein Theil des Kupfers wird aber entschwefelt und geht ins Blei. Ist der Kupfergehalt sehr bedeutend, so kann man das als Schwarzkupfer zu betrachtende Metallkorn gaarmachen und den dabei stattfindenden Verlust als Blei in Anrechnung bringen.

Einfach Schwefeleisen, welches z. B. in Bleisteinen vorkommt, wird von Pottasche unter Bildung von metallischem Eisen, welches den Bleiglanz entschwefelt, zerlegt; Schwefelkies dagegen gibt zur Bildung einer bedeutenden Menge Schwefelkalium und in Folge dessen von Schwefelsalz, Veranlassung.

Wie aus Vorstehendem hervorgeht, eignen sich Erze, welche viel fremde Schwefelungen enthalten, nicht für dieses Probierverfahren, indem sie die Erzeugung einer grossen Menge Schwefelkalium, welches stets Schwefelblei zurückhält, veranlassen. Durch einen Salpeterzusatz zur Pottasche lassen sich zwar die Schwefelungen theilweise zersetzen, allein es findet auch leicht eine Oxydation des Bleies und wegen der stürmischen Einwirkung des Salpeters mechanischer Verlust statt.

Bredberg hat bei seinen vergleichenden Versuchen über die verschiedenen Probiermethoden auf Blei die Methode, das rohe Erz mit kohlensaurem Kali (Pottasche) und Kochsalz zu schmelzen, als die unanwendbarste von allen erkannt [1]). Derselbe muss jedoch die Theorie dieser Methode nicht gekannt haben, weil er seine Proben im Tiegelofen, also ohne Luftzutritt geschmolzen hat, und dass er nun bei seinen Versuchen den Bleigehalt viel zu niedrig finden musste, erklärt sich nach dem Obigen von selbst. Seine Ansicht in Bezug auf diese Methode musste also irrig ausfallen und es mag dies hier noch deshalb angeführt werden, weil manches Urtheil gegen diese Probiermethode aus einem gleichen oder ähnlichen Irrthume entsprungen ist.

Aus reinem Bleiglanz bringt man durch die Pottaschenprobe höchstens 80 Procent Blei aus. Calcinierte Soda steht der Pottasche als Entschwefelungsmittel nach und liefert immer einige

---

[1]) Erdmanns Journ. f. ökon. u. techn. Chemie. XII. 185.

Procent Blei weniger, als erstere. Nach Phillipps[1]) bringt man mit Soda aus einem Bleiglanz 75—77 Procent Blei aus. Mit Cyankalium lässt sich unter Umständen dasselbe Resultat erreichen, als mit Pottasche, dasselbe verlangt auch nur eine niedrige und weniger lang anhaltende Temperatur, bietet jedoch keine wesentlichen Vorzüge vor der Pottasche. Ein Zusatz von 30—35 Procent Salpeter zu dem 10fachen der Probe Soda befördert zwar die Entschwefelung des Bleies, vermehrt aber den Bleiverlust.

Auf den Oberharzer Hütten wird das Bleikorn bis auf Pfunde ausgewogen und es ist den verschiedenen Probierern eine Differenz von 5 Pfund gestattet. Auch pflegt man wohl, was aber nicht richtig ist, so viel Pfund Differenz anzunehmen, als in dem gefundenen Gewicht des Bleikönigs Zehner enthalten sind. Bei einem Bleigehalt von 30 und 70 Pfund würde also die Differenz der einzelnen Proben resp. 3 und 7 Pfund betragen können.

§. 28. Schmelzen mit schwarzem Fluss.

Theorie. Eine zuweilen angewandte Modification der vorigen Probiermethode besteht darin, statt der Pottasche eine gleiche Menge schwarzen Fluss, auch wohl rohen Weinstein anzuwenden, oder auch der Pottasche einige Procente Kohlenstaub oder Mehl einzumengen, oder sie theilweise durch rohen Weinstein zu ersetzen. Ein zu grosser Kohlenzusatz vermindert die Schmelzbarkeit der Masse und setzt dem Zusammenfliessen der ausgeschiedenen Bleitheilchen Hindernisse entgegen. Bei Anwendung von Weinsteinrahm dauert die Operation länger, weil die Masse so lange dickflüssig bleibt, bis der grösste Theil der Weinsteinsäure zersetzt ist. Man erhält aber ein grösseres Ausbringen. Der chemische Vorgang während der Operation ist dadurch modificiert, dass auch die Kohle des schwarzen Flusses auf das Kali influiert und solches theilweise in Kalium umändert; das hierdurch frei gewordene Kalium wirkt nun wie früher auf den Bleiglanz ein. Dieser wird hierdurch, ohne dass die Luft influiert, vollständiger als durch Pottasche allein zerlegt, weshalb man wohl die Schmelzung

---

[1]) Phillipps, a manual of metallurgy. New-York. 1852. pag. 227.

bei bedeckten Tiegeln (Taf. III. Fig. 67) im Windofen vornimmt. Da sich aber auch hierbei Schwefelkalium bildet und dieses Schwefelblei auflöst, so ist es zur möglichst vollständigen Abscheidung des Bleies gerathener, die Schmelzung in offenen Tiegeln (Taf. III. Fig. 66 a, 67) unter der Muffel vorzunehmen, um den Sauerstoff der Luft gleichzeitig mit auf die Proben einwirken zu lassen. Das Bleiausbringen aus reinem Bleiglanz übersteigt 76—79 Procent gewöhnlich nicht.

Verfahren zur Victor-Friedrichshütte.

Zur Victor-Friedrichshütte am Harze wird 1 Centner = 114 Pfund Bleiglanz mit dem 3—4fachen schwarzem Fluss und bei kiesigen Erzen noch mit 10 Pfund Boraxglas gemengt, mit Kochsalz bedeckt, etwa 25 Minuten im Muffelofen mit Holzkohlenfeuerung heissgethan und nachdem sodann die Muffelmündung etwa 5 Minuten geöffnet, aus dem Ofen genommen.

§. 29. Schmelzen bei Zusatz von metallischem Eisen mit Pottasche, Soda oder schwarzem Fluss.

Verfahren.

Von reinen Bleierzen wird ein Probiercentner zu unterst in eine Bleitute (Taf. III. Fig. 67) gethan, darauf je nach der Reichhaltigkeit des Erzes an Blei 10—30 Pfund starker Eisendraht (pag. 126), darauf etwa 3 Centner schwarzer Fluss (aus $2\frac{1}{2}$ Weinstein und 1 Salpeter bereitet) oder $2—2\frac{1}{2}$ Centner eines Gemenges von Pottasche und Weizen- oder Roggenmehl (in dem Verhältnis von 100:15 bis 20) und zu oberst eine Kochsalzdecke gegeben, auf die noch ein Stückchen Kohle (pag. 93) kommt. Enthält das Erz basische Gangarten oder viel Quarz, so wird noch Borax (bis 40 Procent) hinzugefügt; Schwerspath und Flussspath schmelzen ohne denselben. Erze, welche grössere Mengen Schwefel- oder Arsenmetalle (Schwefelkies, Kupferkies, Arsenkies, Blende &c.) enthalten, werden zuvor auf einem mit Röthel oder Kreide ausgestrichenen Röstscherben (Taf. III. Fig. 64) schwach geröstet oder in einer bedeckten Bleitute mässig geglüht, dann wie oben bei Zuschlag von etwas Borax und weniger Eisen beschickt. Ist viel Borax (25—40 Procent) erforderlich, so bringt man denselben wegen des Aufblähens auf den schwarzen Fluss, bei weniger (10—15 Procent) Borax gleich auf das Erz. Das Schmelzen geschieht entweder im Windofen

(pag. 39) oder unter der Muffel. In ersterem Falle setzt man die mit einem Deckel versehenen Bleituten auf Käse, gibt Kohlen auf und lässt diese von oben nach unten sich entzünden. Nachdem dieselben niedergegangen (nach 3/4—5/4 Stunden), werden die Proben herausgenommen. Bei Benutzung eines Muffelofens legt man vor die Tuten bis etwa zu ihrer Mitte hinauf glühende Kohlen und schmilzt etwa 1/2 Stunde nach dem Abflammen bei starker Rothglühhitze. Die entschlackten, vom Eisen möglichst getrennten Bleikönige werden zur Entfernung von anhaftendem Schwefeleisen dünn ausgeplattet, dann zusammengerollt und gewogen.

In der vorstehenden Weise werden diese Proben in Freiberg[1]) ausgeführt. Man wiegt daselbst bis aus 1 Pfund aus und gibt den Gehalt von 5 zu 5 Pfund durch alle Gehaltsstufen an.

Zu Přibram wird bei glanzigen Erzen 1/2 Probiercenter (5 Gramm) mit 115—120 Pfund schwarzem Fluss (2 Weinstein und 1 Salpeter), 10—12 Pfund Borax und 18—20 Pfund Eisendraht beschickt; von blendigen Erzen nimmt man auf 1/2 Centner 200 Pfund schwarzen Fluss, 10—12 Pfund Borax und 20—25 Pfund Eisendraht. Unter das als Decke dienende Kochsalz mischt man 2—3 Procent Salpeter, um dasselbe leichtflüssiger zu machen und das sich verflüchtigende Blei durch Oxydation zurückzuhalten.

Theorie. Diese Probiermethode beruhet darauf, dass Bleiglanz beim Schmelzen mit metallischem Eisen an dieses seinen ganzen Schwefelgehalt abgibt, indem sich metallisches Blei bildet und ein Gemenge verschiedener Schwefelungsstuffen des Eisens ($Fe S$ und $Fe^2 S$) sich erzeugt. 100 Theile Bleiglanz, welche 13,45 Schwefel und 86,55 Blei enthalten, verlangen zu ihrer vollständigen Zersetzung, unter der Voraussetzung, dass sich nur die Eisenschwefelung $\acute{F}e$, welche in 100 Theilen aus 37,23 Schwefel und 62,77 Eisen besteht, bilde, 22,67 Theile metallisches Eisen. Der angegebene Eisenzusatz bleibt daher völlig genügend, wenn man auch darauf rechnet, dass ein Theil des Eisens durch fremde, im Probiergut enthaltene Körper, na-

---

[1]) Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenm. Freiberg 1855, pag. 127.

mentlich durch Schwefelkies, Arsen, Schwefelantimon &c. in Anspruch genommen wird.

Blei legiert sich bei dieser Probe, wird dieselbe keiner unnöthig starken Hitze ausgesetzt, zwar nicht mit dem Eisen, aber man darf das Eisen nicht als Feilspähne anwenden, da man sich sonst der Gefahr einer mechanischen Verunreinigung des Bleikorns durch fein vertheiltes Eisen aussetzen würde, oder auch weil kleine Bleikörnchen in dem durch zu starken Zusatz von fein vertheiltem Eisen strengflüssiger gewordenen Steine (Schwefeleisen &c.) zurückgehalten werden könnten. Was bei der Anwendung von Eisendraht durch die Probe nicht von Eisen verbraucht ist, findet sich als zusammenhängendes Stück wieder.

Das kohlensaure Alkali des schwarzen Flusses, obgleich es hier vorzugsweise nur der Schlackenbildung wegen in Anwendung gebracht wird, erleichtert auch die Zersetzung des Bleiglanzes, indem es auf ihn noch auf die bereits erörterte Art zersetzend einwirkt. Das hierdurch erzeugte Schwefelkalium braucht jedoch nicht durch den atmosphärischen Sauerstoff zerlegt zu werden, damit es das von ihm aufgelöste Schwefelblei wieder abgibt, da auch dieses Schwefelblei durch das Eisen zerlegt wird. Deshalb kann diese Bleiprobe auch in mit Deckeln geschlossenen Tiegeln im Tiegelofen angestellt werden, da den sich anfänglich entwickelnden Gasarten leicht durch das leichte Lutum des Deckels ein Abzug bleibt.

Bei Anwendung von schwarzem Flusse wirkt die Kohle desselben ebenfalls auf die bereits früher angegebene Art; das frei gewordene Kalium kann aber leicht Veranlassung werden, dass das durch die Probe gewonnene Blei etwas Kalium haltend ausfällt. Der Kohlenstoff des schwarzen Flusses verhindert eine Oxydation des Bleies.

Die Probe ist als gerathen anzusehen, wenn Probe und Gegenprobe stimmen, das Blei zu einem Korne zusammengeflossen ist und weder in dem das Bleikorn umgebenden Steine (Schwefeleisen und ausserdem sonst im Probiergute enthalten gewesene und nicht zersetzte Schwefelungen oder Arsenverbindungen), noch am zurückgebliebenen Eisendrahte, was bei

zu geringer oder zu kurzer Hitze wohl der Fall ist, kleine Bleikügelchen haften, auch ausserdem die Schlacke zeigt, dass sie in genügend dünnem Flusse gewesen ist.

Beurtheilung dieses Probierverfahrens.

Dieses Probierverfahren liefert einige (bis 8 Procent) Blei mehr als die Pottaschenprobe, weil der Rückhalt an geschwefeltem oder oxydiertem Blei in der Schlacke durch die Anwesenheit des Eisens und der Kohle vermindert wird. Aus Bleiglanz mit 86,5 Procent Blei bringt man 84,85 Procent aus; bei unreineren Erzen kann jedoch der Bleiverlust auf 10 Procent und mehr steigen. Die Wartung des Feuers, mag man im Windofen oder Muffelofen arbeiten, ist sehr einfach und ein Misrathen der Proben, selbst bei völliger Unkenntnis der Nebenbestandtheile des Probiergutes, weit seltener als bei der Pottaschenprobe. Diese Probe hat ausserdem den Vortheil, dass sie sich im Wind- und Muffelofen anstellen lässt, aber man kann wegen der grösseren Geräumigkeit der Schmelztiegel nicht so viele Proben auf einmal einsetzen, wie bei der Pottaschenprobe.

Als Übelstände bei dieser Probe sind hervorzuheben, dass man leicht ein Kalium enthaltendes Bleikorn bekömmt, dass kleine Bleikügelchen an dem Eisendraht gern haften bleiben und bei einem Gehalt des Probiergutes an Antimon, Arsen und Kupfer die Metalle durch das Eisen zum grossen Theil ausgeschieden und in das Bleikorn geführt werden. Bei einem Antimongehalt der Erze verfährt man in Freiberg wohl so, dass man dasselbe mit schwarzem Fluss und Kohle ohne Eisen auf ein antimonhaltiges Bleikorn verschmilzt und ein erfahrungsmässiges Remedium von 10—15 Procent abzieht. Bei zinkischen Erzen, wenn sie vorher etwas geröstet oder mit einem starken Zuschlag von schwarzem Fluss und etwas Borax versehen sind, gibt dieses Probierverfahren genügende Resultate.

Man findet in verschiedenen Ländern nachstehende Modificationen dieses Probierverfahrens:

Modificationen dieses Probierverfahrens.

1. Eine, jedoch nicht zu empfehlende, Modification besteht darin, statt des metallischen Eisens oxydiertes Eisen, etwa Eisenhammerschlag, zuzusetzen. Hierbei wird dann stets schwarzer Fluss als Zuschlag gewählt. Die Kohle desselben reduciert das oxydierte Eisen, worauf dieses wie früher einwirkt. Diese Modi-

fication trifft jedoch einmal, was gegen die Anwendung von Eisenfeilspähnen (pag. 179) gesagt wurde, dann kann sie noch, wird zu wenig Hammerschlag zugesetzt, dadurch Irrungen veranlassen, dass bei abgehaltenem Luftzutritt nicht alles Schwefelblei zersetzt ist.

2. Man schmilzt Beiglanz mit 30 Procent Eisen (kleinen Nägeln, Eisendrahtstückchen &c.) bei einer Decke von Soda, Kochsalz oder Borax in starker Rothgluth und bringt dabei nach Phillipps [1]) bis 78 Procent, nach Berthier 72—79 Procent Blei aus.

3. Die Französischen Dokimasten [2]) wenden zur Zerlegung des Bleiglanzes Soda, Salpeter, Borax und Eisen an, welches letztere in Gestalt eines Hufeisens aus Eisenblech so lange in der geschmolzenen Masse bewegt wird, bis sich keine Bleikügelchen mehr daran ansetzen (Rivots Verfahren). Es werden aus reinem Bleiglanz 82—84 Procent Blei ausgebracht.

4. Overmann [3]) empfiehlt 1 Theil Bleiglanz mit 1 Theil Salpeter, 2 Theilen rohem Weinstein und etwas Soda und $\frac{1}{5}$ des Erzes Eisenfeile bei einer Kochsalzdecke in einem kupfernen Tiegel zu schmelzen, wobei meist nur 5 Procent, selten über 10 Procent Bleiverlust entstehen. Das Chlor im Kochsalze soll zur Verschlackung des Eisens, Kupfers &c. beitragen.

§. 30. Schmelzen mit Fluss- und Reductionsmitteln in schmiedeeisernen Tiegeln.

Verfahren.

Auf den Boden eines etwa 3″ hohen und 2—2½″ weiten schmiedeeisernen Tiegels, der vorher rothglühend gemacht ist und die Form einer Eisentute ohne Fuss (Taf. III. Fig. 69, 70) haben kann, thut man 12—25 Gr. (4—8 Ctnr.) Flussmittel (Pottasche, Soda oder 2 Salpeter, 3 Weinstein und 1 Borax), darauf 25—50 Gr. (8—16 Probiercentner und mehr) Probegut, bedeckt dasselbe mit einer Lage Glaspulver oder Seesalz und setzt den bedeckten

[1]) Phillipps, a manual of metallurgy. London 1852, pag. 473.

[2]) Ibid., pag. 475.

[3]) Overmann, a treatise on metallurgy. New-York 1852, p. 227.

Tiegel einer etwa ¼stündigen starken Hitze zwischen Holzkohlen oder Cokes in einem Windofen aus. Nachdem vollständige Schmelzung eingetreten, entleert man den Inhalt des Tiegels auf ein Giessblech oder in eine konische Form mit der Vorsicht, dass die Schlacke möglichst im Tiegel zurückbleibt, was man durch Vorhalten eines Holzspahnes begünstigt. Die Schlacke wird mit Pottasche nochmals 10—15 Minuten geschmolzen, dann der Inhalt des Tiegels ausgegossen und dieser noch mehrere male, zuweilen 12—15mal, benutzt.

Dieses Verfahren gibt, namentlich bei Anwendung grösserer Mengen Probegut, gute Resultate in Bezug auf das Bleiausbringen (bis 84 Procent aus reinem Bleiglanze) und Zeitaufwand, aber es können gleichzeitig nicht viele Proben angestellt werden.

B. Erze und Hüttenproducte mit einem bedeutenden Gehalte an fremden Schwefelungen (Zinkblende, Schwefelkies, Kupferkies &c.), oder Arsen und Antimonverbindungen (Arsenkies, Bournonit &c.) und mit einem grösseren oder geringeren Gehalt an Erden.

§. 31. Allgemeines.

Auswahl eines Verfahrens.

Für derartige Substanzen (z. B. arme Bleisteine) eignen sich die unter A beschriebenen Probiermethoden nicht, indem die Probe einerseits durch die anwesenden Schwefelungen weit strengflüssiger wird und eine höhere und anhaltendere Temperatur verlangt, damit die geringe ausgeschiedene Bleimenge gut zu einem Korne zusammenfliesst; andererseits verhindert die Verwandtschaft des Schwefelbleies und des gebildeten Schwefelkaliums zu diesen Schwefelungen die Zersetzung des ersteren und zwar um so merklicher, je überwiegender letztere vorhanden sind. Durch einen Eisenzusatz könnte man den Rückhalt an Schwefelblei zerlegen, allein es werden durch dasselbe auch die andern Schwefelungen theilweise zersetzt und deren Radikale gehen ins Blei.

Für Substanzen von dieser Beschaffenheit eignet sich nur die Röstprobe und die Probe mit Schwefelsäure.

§. 32. Röstreductionsprobe.

Verfahren.

Dieses Verfahren ist unter anderem auf den Communion-Unterharzischen Hütten in Anwendung, wo man Bleierze verschmilzt, welche Schwefelungen (Kupferkies, Schwefelkies, Zinkblende), sowie Antimon- und Arsenverbindungen nebst Erden (Baryt, Quarz, Kalkspath, Thonschiefer) in so bedeutenden Mengen enthalten, dass die im Grossen bereits 3mal gerösteten Erze nur einen Bleigehalt von 6—8 Procent besitzen.

Zwei Probiercentner Erz, Bleistein &c. werden in einem mit Kreide ausgestrichenen Röstscherben unter der Muffel anfangs bei schwacher Rothgluth erhitzt, nach 10—15 Minuten aus dem Ofen genommen, dann wieder 10—15 Minuten unter öfterem Umdrehen des Scherbens bei mässiger Temperatur (mit dem Hute) geröstet. Dann nimmt man die Proben abermals aus dem Ofen, lässt sie erkalten, reibt sie im Achatmörser auf und röstet wieder $\frac{1}{2}$ Stunde, worauf sie aus dem Ofen genommen, in noch glühendem Zustande mit Unschlitt versehen und wieder in starke Rothgluth gebracht werden. Das Aufreiben und Abbrennen mit Unschlitt wird noch mehrmals wiederholt und nachdem die Proben nach 2 Stunden fortwährend einer starken Rothgluth bei fast völliger Schliessung der Muffelmündung ausgesetzt worden, so wird, wenn sich keine schwefligsauren Dämpfe mehr entwickeln, die Röstung als beendigt angesehen. Dieselbe dauert 6—12 Stunden. Das Röstgut wird alsdann auf der Waage getheilt, jeder Theil mit dem 3—4fachen schwarzen Fluss, dem gleichen Gewichte Borax und Glas gemengt, in eine Bleitute (Taf. III. Fig. 67 oder 68) gethan, mit Kochsalz bedeckt, mit einem Kohlenstückchen und einem Deckel versehen und im Windofen, nachdem die Flamme durchgeschlagen, etwa $\frac{1}{4}$ Stunde geschmolzen. Gut gerathene Proben geben nahe gleiche, geschmeidige Könige ohne daran befindlichen Stein und eine schwarze, gleichmässig geflossene Schlacke.

Theorie.

Durch das Rösten bezweckt man die Schwefel-, Arsen- und Antimonmetalle in Oxyde überzuführen. Da sich aber auch hierbei schwefelsaure, antimonsaure und arsensaure Salze erzeugen, so sucht man dieselben durch wiederholtes Abbrennen mit Unschlitt (siehe oben), statt eines Einmengens von Kohlenstaub oder

Graphit, zu zerstören. Durch Schmelzen des Röstgutes mit der Beschickung bei einer nicht zu hohen Temperatur wird das Bleioxyd reduciert und die im Röstgute enthaltenen fremden Oxyde und Erden werden unter Beihülfe des Kalis im schwarzen Flusse, sowie des Borax und Glases, verschlackt. Sollten im Röstgute noch schwefelsaure Salze oder Schwefelungen zurückgeblieben sein, so werden sie durch Einwirkung der Oxyde, namentlich des Eisenoxyds, beim Schmelzen noch theilweise entschwefelt. Ein Zusatz von metallischem Eisen würde in dieser Beziehung förderlich sein.

Beurtheilung dieser Probe. Die Röstung ist ein zeitraubender und nicht unbedeutende Bleiverluste herbeiführender Process. Geschieht dieselbe nicht vollständig, so werden beim reducierenden Schmelzen Schwefelsalze gebildet, die immer Blei zurückhalten, auch wohl ein bleihaltiger Stein, welcher das Bleikorn umgibt. Bei Anwendung einer zu hohen Temperatur beim Schmelzen reduciert sich — was übrigens auch bei richtig geleiteter Temperatur nicht ganz zu vermeiden ist — ein grosser Theil der fremden Oxyde und es findet dann eine Verunreinigung des Bleies statt.

Bleiglanz schmilzt bei Luftabschluss, jedoch weniger leicht als metallisches Blei, ist aber viel flüchtiger als dieses und zersetzt sich dabei in eine höhere flüchtige und eine niedrigere, im Rückstande bleibende Schwefelung, $Pb^2 S$. Beim Rösten gibt Bleiglanz ein Gemenge von Bleioxyd und schwefelsaurem Bleioxyd, aus welchem letzteren die Schwefelsäure selbst bei Schmelztemperatur nicht ausgeschieden werden kann. Der Bleivitriol wird in der Hitze weich, schmilzt in starker Weissgluth und wird von Kohle, je nach deren Menge und der angewandten Temperatur, unter nicht unbedeutendem Bleiverlust durch Verflüchtigung, in Bleioxyd, metallisches Blei oder Unterschwefelblei verwandelt. Mit Bleioxyd schmilzt Bleivitriol leicht zusammen.

§. 33. Probe mit Schwefelsäure.

Verfahren[1]). Das möglichst fein geriebene Probiergut, von dem dann passend 2 oder mehrere Probiercentner zu einer Probe abge-

---

[1]) Bergwerksfreund III. 49.

wogen werden, wird mit seiner 4—8fachen Gewichtsmenge Engl. Schwefelsäure gekocht, bis alles zersetzt ist. In einer Porzellanschale wird sodann unter einem gut ziehenden Schlote alle überschüssige Schwefelsäure verdampft und die Masse zur Trockne gebracht. Kochende Schwefelsäure zersetzt die Schwefelungen, indem sie Eisen, Kupfer, Nickel, Zink &c. in Salze verwandelt, welche sich leicht im Waser lösen, und verändert dabei gleichzeitig das Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd um, welches im Wasser, namentlich im kalten und dabei freie Schwefelsäure enthaltenden, so gut wie unlöslich ist. Man beschleunigt die Zerlegung des Erzes meist dadurch, dass man dasselbe anfangs mit Salpetersäure oder Königswasser erhitzt und dann bei Zusatz von etwas Schwefelsäure zur Trockne dampft. Die trockene und kalt gewordene Masse wird mit einer kleinen Menge Schwefelsäure befeuchtet und mit kaltem Wasser vollständig mit Hülfe eines kleinen Malerpinsels auf ein kleines Filter gebracht und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis dieses ungefärbt abläuft. Unnöthig langes Auswaschen wird vermieden, weil schwefelsaures Bleioxyd nicht durchaus unlöslich ist. Das Filter nebst Inhalt wird im Trichter so weit getrocknet, dass es ohne zu zerreissen aus letzterem leicht weggenommen werden kann. Man legt es nun sogleich in den Thontiegel, in welchem nachher das schwefelsaure Bleioxyd reduciert werden soll, und stellt diesen in sehr gelinde Stubenofenwärme. (Man kann zuvor auf den Boden des Tiegels etwas Pottasche schütten.) Ist es ausgetrocknet, so wird der Tiegel bei aufgelegtem Deckel in sehr gelinde Hitze gebracht, so dass das Filter verkohlt, welches, da die freie Schwefelsäure nicht ganz weggelaugt wird, sehr schnell geschieht. Mit einem kleinen Stäbchen wird nun das Filter zerrührt, schwarzer Fluss oder Pottasche mit Kohlenstaub nebst Eisen in den Tiegel gefüllt und mit dem schwefelsauren Bleioxyde und dem sonst ungelöst gebliebenen Rückstande genau vermengt. Man nimmt etwa das 4—5fache Volum des gesammten Rückstandes an schwarzem Fluss und behandelt die Probe weiter wie es in der folgenden Abtheilung für die Probierung des schwefelsauren Bleioxyds angegeben ist.

Auf diese Art wird der Bleigehalt concentriert und die fremden Schwefelungen, welche oben als Grund des Mislingens der

Proben in solchen Fällen angegeben wurden, vollständig beseitigt. Das nun auf diese Art gewonnene Resultat ist genügend und verdient dasselbe Vertrauen, wie ein unter günstigen Verhältnissen bei einem mittleren und hohen Bleigehalte durch die gewöhnliche Bleiprobe gewonnenes.

C. Bleiarme Substanzen mit einem bedeutenden Gehalte an erdigen Körpern (Aufbereitungsabgänge, Fluthafter &c.).

§. 34. Schmelzen mit Flussmitteln und einer abgewogenen Silbermenge.

Verfahren. Man beschickt die Probe wie gewöhnlich mit Pottasche oder schwarzem Fluss und setzt 30—50 Pfund genau abgewogenes brandfeines Silber in feinzertheiltem Zustande hinzu. Beim Schmelzen trägt das Silber zur besseren Vereinigung und Ansammlung der ausgeschiedenen Bleikügelchen bei. Vom gefundenen Gesammtgewichte wird dann das zugesetzte Silbergewicht abgezogen. Bei Anwesenheit von Antimon, Arsen &c. gibt dieses Probierverfahren keine zuverlässigen Resultate.

§. 35. Schmelzen mit Solvierungsmitteln und Eisen.

Verfahren. Nach Rivot werden 100 Gr. (etwa 30 Probierctnr.) Probemehl mit 100—150 Gr. Ätznatron und 150—250 Gr. calcinierter Soda (je nach der vorhandenen Menge Erden) gemengt, in einen Schmelztiegel gethan und in das Gemenge ein hufeisenförmig gebogenes Eisenblech von 1″ Breite und 1½‴ Dicke so eingesteckt, dass dasselbe mit seinen beiden Enden auf dem Boden des Schmelztiegels aufsteht, der gekrümmte Theil aber frei hervorragt. Der mit einigen groben Kohlen bedeckte Tiegel wird so in einen Windofen gesetzt, dass er sich etwa nur 2″ unter dessen Mündung befindet und dann bei aufgesetztem Dome langsam erhitzt. Ist die Masse nach 15—20 Minuten in Fluss gekommen, so rührt man sie mit dem Eisen beständig um und zieht dieses von Zeit zu Zeit heraus, um zu beobachten, ob noch kleine Bleikügelchen daran haften. Ist dieses nicht mehr oder nur unmerklich der

Fall, so ist der Process beendigt, der Tiegel wird aus dem Ofen genommen und entweder sein Inhalt ausgegossen oder derselbe nach dem Erkalten zerschlagen.

§. 36. Indirectes Verfahren durch Rechnung.

Verfahren. Man berechnet den Bleigehalt von Fluthaftern wohl auf die Weise, dass man denselben bei bekanntem Silber- und Bleigehalte des Schlieches, von welchem der After erfolgte, proportional seinem Silbergehalte, der sich hinreichend genau finden lässt, annimmt. Enthielt z. B. ein Bleiglanzschliech 60 Pfund Blei und 5 Loth Silber im Centner und der davon erfolgte After $\frac{1}{16}$ Loth Silber, so würde dessen Bleigehalt $\frac{60}{16 \cdot 5} = 0{,}75$ Pfund betragen.

Zweites Kapitel.

Erze, Hüttenproducte &c., welche das Blei als Oxyd enthalten.

A. Das Bleioxyd ist an fixe Mineralsäuren gebunden.

§. 37. Schmelzen mit Reductionsmitteln.

Verfahren. Ein Centner des Probierguts wird mit dem 3—4fachen seines Gewichts viel Kohle haltenden schwarzen Flusses oder mit einem diesem gleichwirkenden Gemenge von eben so viel Pottasche mit 20—30 Pfund Kohlenstaub oder von Pottasche und Weinstein oder Mehl genau vermengt und in einem Thontiegel geschmolzen, nachdem man die Mengung vorher noch im Tiegel mit einer starken Lage von Kochsalz, Pottasche oder schwarzem Fluss überdeckt hat.

Diesem Verfahren unterwirft man solche Substanzen (z. B. Grün-, Gelb-, Rothbleierz), deren Säuren sich direct oder nach theilweiser Reduction mit dem Alkali verbinden, während das freigewordene Bleioxyd sich reduciert. Wolframsäure, Molybdänsäure und Phosphorsäure werden gar nicht reduciert bei der anzuwendenden Temperatur; die Chromsäure dagegen geht in Chromoxyd über, welches in der Schlacke suspendiert bleibt.

Enthält das Probiergut viel erdige Beimengungen, so kann ein Zusatz von Borax oder Glas erforderlich werden.

Man hat bei dem Schmelzen dahin zu sehen, dass die Temperatur nicht zu schnell steigt, weil sich, sobald die Masse anfängt weich zu werden, sehr reichlich Gase entwickeln und ein starkes Aufsteigen im Tiegel veranlassen. Dieses ist überhaupt bei allen Bleiproben der Fall, bei denen der Flusszusatz Kohle enthält. Man nennt diese Erscheinung wohl das Flammen der Proben, weil das aus der Masse entweichende Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas sich bei offenen Tiegeln über denselben entzündet und mit Flamme brennt. Erst wenn dieses Aufschäumen etwas nachgelassen hat, darf man die Hitze verstärken.

In Bezug auf die Dauer der Schmelzung, auf die Kennzeichen einer gerathenen Probe &c. gilt auch hier, was für die Substanzen der ersten Abtheilung angeführt wurde.

§. 38. Schmelzen mit Reductionsmitteln und Eisen.

Verfahren. Ist das Bleioxyd an Schwefelsäure, arsenige Säure oder Arsensäure gebunden (z. B. im Bleivitriol, geröstetem Bleiglanz und Bleistein, Krätz und Geschur, Bleirauch, Schlacken mit schwefelsaurem Bleioxyd &c.), so gibt man zur Beschickung ausser 3—4 Theilen schwarzem Fluss noch einen Zusatz von 10—30 Procent Eisen, um die beim reducierenden Schmelzen gebildeten Schwefel- und Arsenmetalle zu zerlegen. Das freigemachte Arsen und Antimon raucht zum Theil weg, zum Theil geht es in den Bleikönig. Bei Anwesenheit von schwefelsaurem Bleioxyd kann man die Proben auch, statt eines Eisenzusatzes, nach dem Schmelzen einige Zeit kalt gehen lassen (pag. 170).

B. Das Bleioxyd ist frei oder an Kieselsäure, Kohlensäure oder eine organische Säure gebunden.

§. 39. Schmelzen mit Reductionsmitteln.

Verfahren. Das von strengflüssigen Substanzen freie Probiergut wird mit dem 3—4fachen Gewichte viel Kohle haltenden schwarzen Flusses oder mit einem diesem gleichwirkenden Gemenge von

Pottasche und Mehl oder Kohlenstaub unter einer starken Kochsalz- oder Pottaschendecke in Thontiegeln geschmolzen. Ob dieses Schmelzen bei offenen oder bedeckten Tiegeln geschieht, ist gleichgültig, da kein Luftzutritt nöthig ist, nur muss auf das Flammen der Proben Rücksicht genommen werden.

Wird ein Schwefelgehalt im Probiergut (z. B. im Abstrich) vermuthet, so kann man einen Zusatz von 5—10 Pfund Eisen geben. Gewöhnlich genügt im Windofen eine Schmelzzeit von 13—15 Minuten nach dem Durchschlagen der Flamme und unter der Muffel etwa $\frac{1}{2}$ Stunde nach dem Abflammen.

Kohlensaures Bleioxyd verliert durch die Hitze allein seine Kohlensäure, eben so wird Essigsäure oder sonst eine organische Säure durch die Hitze allein zersetzt; vorhandene Kieselsäure wird an das Kali des Flusses gebunden, so dass bei den Substanzen dieser Klasse eine einfache, durch den Kohlenstoff des Zuschlags bewirkte Reduction eintritt.

Glätte, Abzug, Abstrich &c. sind meist bei einer mässigen Rothgluth (etwa vorn in der Muffel) schon in einer halben Stunde vollständig reduciert und der Bleigehalt zu einem Korne zusammengeschmolzen. Eine höhere oder länger anhaltende Hitze würde nur eine Bleiverflüchtigung veranlassen.

Die Schlacke muss in dünnen Fluss kommen und da dieses ganz besonders von der Beschaffenheit der Nebenbestandtheile des Probierguts abhängt, so hat man danach bei dem Schmelzen die Höhe der Hitze und ihre Dauer zu ermässigen.

§. 40. Schmelzen mit Reductions- und Solvierungsmitteln.

Verfahren.

Bleioxydverbindungen, welche strengflüssige Beimengungen enthalten (z. B. Bleischlacken, Herd &c.), werden ausser mit schwarzem Fluss noch mit Auflösungsmitteln (Borax, Glas) bis zum gleichen Gewichte (gewöhnlich nur mit 20—40 Procent) versetzt und bis zum Eintritt eines vollständig dünnen Flusses (bei strengflüssigen Schlacken wohl $1\frac{1}{2}$—2 Stunden in heftiger Rothgluth oder angehender Weissglühhitze) im Ofen gelassen. Schwefelhaltigen Schlacken gibt man einen Zusatz von 5—10

Pfund Eisen (Freiberg), oder röstet sie vorher etwas ab (Unterharz).

Bei armen Schlacken &c. werden häufig 2 Probiercentner zu einer Probe genommen; auch kann hier mitunter der Zuschlag einer gewogenen Menge reinen Silbers zur bessern Ansammlung des wenigen sich ausscheidenden Bleies von Nutzen sein.

In Freiberg beschickt man Schlacken, in denen sich noch $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Procent Blei nachweisen lässt, mit schwarzem Fluss, 20—40 Procent Borax und 5—10 Pfund Eisen unter Zufügung einer gewogenen Menge Silber. Bei sehr reichen Schlacken gibt man noch einen Zusatz von Kohlenstaub. — Zu Přibram beschickt man $\frac{1}{2}$ Centner (5 Gramm) Schlacken mit 200 Pfund schwarzem Fluss, 25 Pfund Borax und 7 Pfund Weinstein; auf den Oberharzer Hütten 2 Centner Schlacken mit Pottasche, Kohlenstaub und etwas (25—30 Pfund) Borax und schmilzt nach dem Abflammen noch $1\frac{1}{2}$ Stunden unter der Muffel. Auf den Unterharzer Hütten werden 2 Centner Erzschlacken ähnlich wie die Bleierze (pag. 183), nur ohne Abbrennen mit Unschlitt, 6—8 Stunden geröstet, dann getheilt und jeder Theil mit dem 3—4fachen Gewicht schwarzen Fluss und dem gleichen Gewicht Borax und Glas im Windofen nach dem Durchschlagen der Flamme $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Stunde geschmolzen. Unter der Muffel lässt man die Proben nach dem Abflammen $\frac{3}{4}$ Stunden schmelzen und vor dem Herausnehmen 5 Minuten lang kalt gehen. — Auf den Unterharzer Hütten schmilzt man die Oberharzer Schlacken mit schwarzem Fluss, Glas und Borax bei einer Kochsalzdecke nach dem Verpuffen $\frac{1}{2}$ Stunde unter der Muffel, lässt 5 Minuten kalt gehen und nimmt heraus. Im Windofen lässt man die Proben noch 13—15 Minuten, nachdem die Flamme durchgeschlagen ist.

Je geringer der Bleigehalt einer zu untersuchenden Substanz ist, um so weniger zuverlässig ist im Allgemeinen das Resultat der Probe. Genaue Angaben stehen dann nur durch ein analytisches Verfahren zu erreichen, bei dem man, wenn es nur allein auf die Bleibestimmung ankömmt, oft noch ziemlich schnell zum Ziele gelangt.

Das bei diesem reducierenden Schmelzen gewonnene Blei

ist, ausser etwa einer höchst geringen und deshalb zu vernachlässigenden Menge Kalium, rein, wenn nicht im Probiergute leicht reducierbare fremde Metalloxyde, namentlich die des Kupfers, Antimons, Zinns, Wismuths, enthalten waren. Sind dagegen dergleichen Oxyde vorhanden, so wird das Blei durch die entsprechenden Metalle mehr oder weniger verunreinigt sein. Man muss dann deren Menge im ausgeschiedenen Bleie durch einen besonderen Versuch bstimmen und vom Gewichte der Legierung in Abzug bringen, um das des reinen Bleies zu erfahren.

Ist Antimon im Bleie, so behandelt man dieses mit reiner mässig starker Salpetersäure, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist, raucht in einer Porzellanschale die überschüssige Säure ab und bringt das ausgeschiedene Antimonoxyd auf ein getrocknetes und gewogenes Filter, indem man das salpetersaure Bleioxyd mit heissem destilliertem oder Regenwasser vollständig auslaugt. Das Filter wird nebst Inhalt bei 100° C. vollständig getrocknet und aus dem Gewichte, nach Abzug des Filtergewichts, der Gehalt an Antimon berechnet.

100 Antimonoxyd = 84,3 Antimon.

Ein Gehalt an Kupfer, Zinn oder Wismuth steht auf die Art zu ermitteln, wie es bei den Proben auf diese Metalle angegeben ist.

Bei einem Gehalte an Gold oder Silber ist das pag. 165 Angegebene zu beachten.

Drittes Kapitel.

Bleilegierungen.

§. 41. Schwefelsäureprobe.

Man kennt keine dokimastische Probe, um aus ihnen den Bleigehalt isoliert darzustellen. In einzelnen Fällen kann man noch ein brauchbares Resultat erlangen, wenn man die Menge des Metalles (z. B. des Kupfers durch Gaarmachen) bestimmt, mit dem das Blei verbunden ist und dann dessen Menge abzieht. Diese Methode wird aber gewöhnlich um so unzuverlässiger, je geringer der Bleigehalt ist oder wenn das Blei mit mehreren

Verfahren.

Metallen legiert ist, so dass man dann oft nur mit theilweiser oder völliger Zuhülfenahme des nassen Weges den Bleigehalt ermitteln kann.

Es eignet sich für manche Producte (z. B. Werkblei, Hartblei, Kiehnstöcke, Darrlinge &c.) die pag. 184 beschriebene Probe mit Schwefelsäure. 1 Probiercentner der Substanz wird mittelst Salpetersäure oder Königswasser zerlegt, dann mit etwas Schwefelsäure zur Trockene gedampft und mit der trockenen Masse, wie oben angegeben, verfahren. Besteht der Rückstand nur aus schwefelsaurem Bleioxyd, so kann man denselben auf ein gewogenes Filter bringen und aus dessen Gewicht nach dem Trocknen den Bleigehalt berechnen. 100 Theile schwefelsaures Bleioxyd enthalten 68,33 Theile Blei.

Zweiter Abschnitt.

Proben auf Kupfer.

§. 42. Classification der Kupferproben.

Allgemeines.

Für kein Metall besitzt die Probierkunst so mannigfache, theils unter sich mehr oder weniger ähnliche, theils auf völlig verschiedenen Principien beruhende Untersuchungsmethoden als für das Kupfer. Das verschiedene auf Kupfer zu untersuchende Probiergut ist sehr häufig ausserordentlich abweichend zusammengesetzt. Da nun das Kupfer durch keine besonders hervorragende und unterscheidende chemische Eigenschaften ausgezeichnet ist, so sind vorzugsweise durch obigen Umstand, so wie durch den Handelswerth des Kupfers, ausser durch Gewohnheit und Localität, die verschiedenen Probiermethoden hervorgerufen.

Proben auf trockenem Wege.

Einzelne Methoden auf trockenem Wege geben für bestimmte, wenig compliciert zusammengesetzte Substanzen, welche z. B. ein sich mehr oder weniger gleichbleibender Bergbau und Hüttenbetrieb liefert, brauchbare und verlässige Resultate, hören

aber oft auf überhaupt nur anwendbar zu sein für andere, abweichend zusammengesetzte oder kupferarme Substanzen.

Proben auf nassem Wege.

Im Allgemeinen sind die Methoden auf nassem Wege vorzuziehen, da sie in den meisten Fällen anwendbar bleiben und bei mannigfach wechselnder Beschaffenheit des Probierguts noch genügend verlässige Resultate liefern. Sie verlangen aber im Allgemeinen eine genauere Bekanntschaft mit den chemischen Manipulationen und Reactionen, während die trockenen Proben mehr Geschicklichkeit als Wissenschaft erfordern.

Die in den Künsten und im gemeinen Leben gebräuchlichen Kupferlegierungen geben bei der dokimastischen Untersuchung auf nassem Wege im Allgemeinen richtige Resultate, die in den meisten Fällen mit gutem Nutzen gebraucht werden können, an Genauigkeit einer analytischen Untersuchung aber zuweilen nachstehen; so wie denn überhaupt der Kupfergehalt in Erzen und Hüttenproducten in manchen Fällen nur durch die Analyse mit völliger Schärfe ermittelt werden kann.

Classification.

Die Kupferproben lassen sich in folgender Weise classificieren:

A. Proben auf trockenem Wege.

I. Geschwefelte Erze oder Producte mit oder ohne einen Gehalt an Selen, Antimon oder Arsen.

A. Proben für reichere Erze und Producte. (Kupferglanz Cu^2S mit 79,7 Cu; Kupferkies Cu^2S, Fe^2S^3 mit 34,4 Cu; Buntkupfererz 3 Cu^2S, Fe^2S^3 mit 55,7 Cu; Bournonit 3 Cu^2S, SbS^3 + 2 (3 PbS, SbS^3) mit 12,7 Cu; Fahlerz 4 (Cu^2S, FeS, ZnS, AgS, HgS), (SbS^3, AsS^3, Bi^2S^3) mit 30—48 Cu; Kupferindig CuS mit 66,7 Cu; Kupferantimonglanz Cu^2S, SbS^3 mit 24,9 Cu; Condurrit Cu^6As mit 71,6 Cu; Kupferstein, Kupferspeise &c.)

1. Deutsche Kupferprobe. Rösten, Schmelzen auf Schwarzkupfer, Gaarmachen des Schwarzkupfers auf der Capelle oder auf dem Scherben.

2. Englische Kupferprobe. Schmelzen des ungerösteten Erzes auf einen Stein, Rösten und Schmelzen des Steines auf Schwarzkupfer, Gaarschmelzen des Schwarzkupfers und Reduction der dabei fallenden Schlacken.

3. Plattner's Kupferprobe. Bildung von Arsenkupfer und Gaarmachen desselben.

B. Proben für ärmere Erze und Producte.

1. Verschmelzen des Erzes &c. auf Rohstein und weitere Behandlung desselben nach I. A.

2. Verschmelzen des gerösteten Erzes mit Ansammlungsmitteln für das Kupfer (Blei, Antimon oder Arsen) und Gaarmachen des Schwarzkupfers.

II. Oxydierte Erze und Producte.

(Rothkupfererz Cu^2O mit 88,7 Cu; Malachit 2 CuO, CO^2 + HO mit 57,3 Cu; Lasur 2 CuO, CO^2 + Cu O, HO mit 55,1 Cu; Kupfervitriol Cu O, SO^3 + 5 HO mit 25,3 Cu; phosphorsaures Kupferoxyd mit 30—56 Cu; arsensaures Kupferoxyd mit 25—50 Cu; chromsaures, vanadinsaures und kieselsaures Kupferoxyd; Schlacken, Darrschlacke, Pickschiefer &c.)

1. Reducierendes und solvierendes Schmelzen mit oder ohne Ansammlungsmittel (Antimon, Arsen, Blei) für das Kupfer, nachdem nöthigenfalls (z. B. bei Kupfervitriol, arsensaurem Kupferoxyd) eine Röstung mit Kohlenstaub, Graphit oder kohlensaurem Ammoniak vorgenommen worden.

2. Concentrationschmelzen mit Schwefelkies auf einen Stein, welcher geröstet und mit oder ohne Ansammlungsmittel für das Kupfer auf Schwarzkupfer verschmolzen wird.

III. Kupferlegierungen.

Gaarmachen mit Blei auf der Capelle oder mit Borax auf dem Scherben mit oder ohne Zusatz von Blei, Antimon oder Arsen.

B. Proben auf nassem Wege.

I. Proben für kupferreichere Substanzen.

A. Die modificierte Schwedische Probe. Fällen des Kupfers aus seiner Lösung durch Eisen oder Zink.

B. Colorimetrische Proben, und zwar:

1. Jaquelins Verfahren.

2. v. Huberts Verfahren.

3. Müllers Methode mit dem Complementair-Colorimeter,

C. Titrierproben, und zwar:

1. Pelouze's Fällungsmethode mittelst Schwefelnatriums.

2. Schwarz' Oxydationsmethode mittelst übermangansauren Kalis.

D. Sonstige Proben nach Levol, Byer und Roberts. Rivot &c.

II. Proben für kupferärmere Substanzen.

(Schlacken, Frischblei, Kupferschiefer &c.)

Heine's colorimetrisches Verfahren.

Erstes Kapitel.

Kupferproben auf trockenem Wege.

I. Geschwefelte Erze und Producte mit oder ohne einen Gehalt an Selen, Arsen oder Antimon.

A. Proben für reichere Erze und Producte.

§. 43. Deutsche Kupferprobe.

Dieselbe umfasst nachstehende Operationen:

1. das Rösten im Muffelofen.

Rösten.

Von dem richtig gewählten, gehörig getrockneten und vorgerichteten Probiergute wird zur Probe 1 Centner doppelt abgewogen, das Abgewogene auf einem mit Kreide, Röthel oder Braunsteinpulver ausgestrichenen Röstscherben (Taf. III. Fig. 61, 62) mittelst eines Spatels von Innen nach Aussen so ausgebreitet, dass das meiste an dem Rande des Scherbens zu liegen kommt und sich in der Mitte nur eine dünne Schicht befindet. Die mit mindestens 2 Volumtheilen Holzkohlenpulver oder 25—40 Pfund Graphit vorher gut gemengte Probe wird alsdann in die schwach glühende Muffel gebracht und vorsichtig so lange geröstet, bis keine schweflige oder arsenige Säure mehr entweicht (pag. 183). Die, besonders anfänglich, beim Rösten zu gebende Temperatur richtet sich nach der Beschaffenheit des Probierguts, welches dabei nicht schmelzen darf, wenn auch ein sehr schwaches Sintern

gestattet werden kann; dabei ist jedoch sorgfältig zu vermeiden, dass etwas am Scherben anhaftet. Gewöhnlich passt für den Beginn der Röstung die Temperatur, welche eine schwach glühende Muffel im vorderen Theile hergibt. Je nach der Zusammensetzung des Probierguts kann man schneller oder nur langsamer mit der Hitze steigen und die Röstung in kürzerer oder längerer Zeit beendigen.

Ein Blei-, Arsen- und besonders ein Antimongehalt machen, wegen der Leichtschmelzigkeit ihrer Verbindungen, besondere Vorsicht nöthig. Man röstet solche Erze (z. B. Fahlerze, Bournonit &c.) anfangs ganz schwach, ohne Zusatz von Kohle, und wendet nachher anstatt des Graphites Kohlenpulver an, weil das Erz schon bei niedriger Temperatur zum Glühen kommt und abröstet. Ist, wie in manchen Fahlerzen, zugleich noch Schwefelquecksilber im Probiergute enthalten, so sintert dasselbe schon bei ganz niedriger Temperatur zusammen und entlässt bei starker Hitze Quecksilber mit solcher Heftigkeit, dass mechanische Verluste entstehen. Man muss solche Erze zur allmähligen Verdunstung des Quecksilbers in die angewärmte Muffel bringen und erst nach Entfernung des Quecksilbers mit Kohle weiter rösten. Kohlenpulver wirkt zugleich mechanisch auflockernd, Coks und Graphit fast ausschliesslich und anhaltend chemisch, da gewöhnlich das Holzkohlenpulver schon einem grossen Theile nach verbrannt ist, bevor das Röstgut wieder in eine Temperatur gelangt, in welcher Kohle auf solches einwirken kann.

Hat das Rauchen des Röstgutes aufgehört und entlässt dasselbe keinen Geruch nach schwefliger Säure mehr, so wird dasselbe in einer Schale von Messing oder Gusseisen (Taf. IV. Fig. 79) aufgerieben, mit etwa 25 Pfund Kohlenstaub gemengt und abermals bei höherer Temperatur bis zum Verschwinden der entstandenen riechenden Gase geröstet. Auch brennt man wohl das Röstgut mit Unschlitt ab. Röstet das Erz sehr schwer, so gibt man zuletzt statt des Kohlenstaubes einen Zuschlag von 40 bis 60 Pfund kohlensaurem Ammoniak, wodurch die schwefelsauren Salze (bis auf das schwefelsaure Bleioxyd) unter Bildung von flüchtigem schwefelsauren Ammoniak zerlegt werden. Gewöhnlich genügt ein zweimaliges Aufreiben. Behuf der voll-

ständigen Oxydation ist es erforderlich, dass die Kohle ganz verbrennt.

Arsen lässt sich bei diesem Rösten grösstentheils wegschaffen, doch bilden sich stets einige basisch arsensaure Salze. Schwerer ist Antimon zu entfernen und nur einigermassen bei vorsichtigem Rösten und öfterem Aufreiben. Derselbe bleibt als antimonsaures Salz zurück. Ein Rückhalt an diesen beiden Substanzen schadet weniger, als ein solcher an Schwefel. Dieser veranlasst beim reducierenden Schmelzen eine Bildung von Kupferstein, dessen Kupfergehalt sich der Bestimmung entzieht.

Wenn man durch Geruch und Gesicht bei der heissen Probe keine Dämpfe mehr wahrnehmen kann, das Probemehl eine constante gleichartige matte Farbe zeigt und beim Aufreiben durchaus keine Körnchen mit Metallglanz und zuletzt auch keine Kohlen- oder Graphittheilchen mehr wahrzunehmen sind, so ist die Abröstung beendigt. Es ist wohl vorgeschlagen, der Probe, wenn solche bereits etwas verröstet ist, einige (bis 10) Procente Kochsalz zuzusetzen, um die Abscheidung von Arsen, Schwefel &c. zu beschleunigen. Es kann dieser Zusatz, wenn er den beabsichtigten Zweck auch nicht immer erfüllt, nur dann schädlich werden, wenn so viel Kochsalz zugesetzt wird, dass dadurch ein stärkeres Zusammenbacken des Probemehls und dadurch eine Behinderung des Luftzutrittes entsteht. Bei einem Zinkgehalt des Erzes tritt wegen Bildung von Chlorzink leicht eine Sinterung ein.

Nur bei völlig abgerösteten Proben kann man darauf rechnen, dass alles oder möglichst alles Kupfer in Oxyd verwandelt ist und dieses muss erreicht sein, wenn das Resultat der Probe gerathen soll. Alles Kupfer, welches als Schwefelkupfer oder schwefelsaures Salz zurückbleibt, ist fast gänzlich für die Gewichtsbestimmung verloren, da es durch den späteren alkalischen Flusszusatz gar nicht oder nur höchst unvollständig zu metallischem Kupfer zerlegt werden kann.

Kommen in dem Probiergute schwefelsaure Salze vor, welche durch Kohle, Graphit und kohlensaures Ammoniak nicht in Oxyde verwandelt werden, z. B. Gyps, Schwerspath &c., so muss dasselbe zuvor auf einem Stein verschmolzen werden, der dann wie

ein zu röstendes rohes Erz behandelt wird. Man mengt zu diesem Zwecke 1 Probiercentner Erz mit 1 Centner Boraxglas, 1 Centner Kali- oder Natronglas, und 10 Pfund Colophonium gut durch einander, bedeckt das Gemenge in einer Bleitute (Taf. III. Fig. 64) mit etwa 3 Centner Kochsalz, letztere mit einem Deckel und erhitzt die Probe ½ Stunde lang in der Muffel oder ¾ Stunde im Windofen. Dabei werden die Erden verschlackt und es erfolgt ein kupferhaltiger Lech in Gestalt eines Königs, der feingerieben und geröstet wird.

Schwarzmachen.

2. Das solvierende und reducierende Schmelzen (Schwarzmachen). Wird das Röstgut, welches neben geringen Mengen antimon- und arsensaurer Salze die Oxyde des Kupfers, Bleies, Eisens, Zinks &c. enthalten kann, einem reducierenden Schmelzen bei gleichzeitiger Anwendung von Solvierungsmitteln (Borax, Glas) unterworfen, so werden bei einer passenden, nicht zu hohen Temperatur die schwieriger reducierbaren Oxyde des Eisens, Mangans, Zinks &c. grösstentheils verschlackt, während sich das Kupferoxyd mit einem geringen Theile dieser Oxyde, namentlich aber mit dem Bleioxyde reduciert und ein unreines Kupferkorn (Schwarzkupfer) gibt, in welchem sich auch der Antimon- und Arsengehalt des Röstgutes fast ganz findet. Wendet man zu viel solvierende Zuschläge an, so wird auch Kupfer verschlackt, was sich an der rothen Färbung der entstehenden Schlacke zu erkennen gibt. Bei Mangel an Auflösungsmitteln reduciert sich ein grösserer Theil der fremden Oxyde, es entsteht ein sehr unreines Schwarzkupfer, dessen Gaarmachen mit grösseren Verlusten verbunden ist. Die Beschickung ist gut getroffen, wenn bei einer schwarzen oder bouteillengrünen Schlacke ein schon geschmeidiges Kupferkorn mit kupferrothem Bruche erfolgt. Ein grösserer Bleigehalt veranlasst eine Verschlackung von Kupfer, während ein Eisengehalt das Kupfer dagegen schützt. Ein Antimon- und Arsengehalt trägt zur Ansammlung des Kupfers bei, indem das Schwarzkupfer dadurch leichtflüssiger gemacht wird.

Die Zuschläge beim Schmelzen müssen schwefelfrei sein, weshalb man das Kochsalz in Gestalt von Steinsalz oder eines mittelst Chlorbarium gereinigten Salzes (pag. 116) anwendet. Borax und Glas sind frei von Schwefel, dagegen befindet sich ein

Gehalt davon als Gyps häufig in dem Weinstein, auch wohl in dem Salpeter des schwarzen Flusses, welcher als Reductions- und Auflösungsmittel für Kieselerde und Silicate dient. Man setzt den schwarzen Fluss gewöhnlich aus 2—2½ Weinstein und 1 Salpeter zusammen, kann jedoch damit, wie dies z. B. im Mansfeldschen [1]) geschieht, je nach der Reichhaltigkeit des Probiergutes variieren, nämlich bei einem Kupfergehalte unter 40 Procent aus 14 Weinstein und 8 Salpeter, bei 40—50 Procent Kupfer aus 16 Weinstein und 8 Salpeter und bei 50—70 Procent Kupfer aus 20 Weinstein und 8 Salpeter. Je mehr Salpeter vorhanden ist, um so geneigter wird das Kupfer zur Verschlackung.

Statt des schwarzen Flusses, wenn er Schwefel enthält, bedient man sich eines Gemenges von 100 Pfund gereinigter Pottasche und 10—12 Pfund Mehl (pag. 93). Von diesem Flussmittel nimmt man auf 1 Probiercentner Erz &c. 2 Centner, mengt beide unter Zuschlag von 30—50 Pfd. Glas und 25 Pfd. oder mehr Borax gut zusammen, thut das Gemenge in eine Kupfertute [2]) (Taf III. Fig. 67, 68), bedeckt dasselbe mit 2—3 Centner Kochsalz, thut auf dasselbe ein Stückchen Kohle (pag. 93) und verschliesst die Tute mit einem Tutenfuss.

Bei Anwendung von schwarzem Fluss lässt man die Beschickung für 1 Centner Erz aus 2½—3 Centner schwarzem Fluss, 25—50 Pfund Boraxglas und bis 50 Pfund blei- und arsenfreiem Glase bestehen. Das Erz wird in einem Mörser von Porzellan oder Serpentin mit ⅓ des schwarzen Flusses zusammengerieben, schnell in eine Kupfertute gethan, die anderen ⅔ schwarzer Fluss hinzugefügt, 25 Pfd. Borax und 30—50 Pfd. Glas darüber gebreitet, das Ganze mit 2—3 Centner Kochsalz bedeckt und auf dieses ein Stück Kohle von etwa ½″ Würfelseite gelegt. Die obere Lage schwarzer Fluss verhindert, dass beim Aufschäumen der Masse in Folge der Reduction Erz ausser Berührung mit demselben kommt. Nimmt man das Kohlenstückchen zu gross, so zieht fast alles Kochsalz in dasselbe und die Probe wird von

---

[1]) Bergwerksfreund, I., 22.

[2]) 100 Stück Hess. Kupfertuten kosten 3 Thlr.; 100 Stück Uslarsche 2 Thr. 20 Ggr.

Schlacke zu sehr entblösst. Bei Abwesenheit der Kohle verschlackt sich leicht Kupfer. Strengflüssige Erze verlangen einen geringeren Zusatz von Glas, weil dieses selbst strengflüssig ist. Zur besseren Ansammlung des Kupfers gibt man wohl, auch bei reicheren Erzen, einen Zuschlag von 5—15 Procent Arsen und beschickt z. B. in Freiberg reinen Kupferkies mit 15 Procent Arsen, 50 Procent Borax und 40 Procent Glas; Buntkupfererz mit 15 Procent Arsen, 40 Procent Borax und 40 Procent Glas; Fahlerz mit 10 Procent Arsen, 25 Procent Glas, 30 Procent Borax und 8 Procent Eisenfeile. Enthalten die Erze hinreichend Blei, so ist kein Arsenzusatz erforderlich. Ein Zusatz bis 10 Procent Eisen ist bei eisenarmen Erzen beim Schwarzmachen und für das demnächstige Gaaren des Schwarzkupfers sehr förderlich.

Das Vorhandensein von Eisenoxydul beugt einer Verschlackung des Kupfers am sichersten vor und scheint sie mehr und sicherer zu verhüten, als eine Änderung in dem Verhältnis des Salpeters zum Weinstein bei der Bereitung des schwarzen Flusses oder als die Anwendung einer weniger hohen und weniger lange anhaltenden Temperatur beim Schmelzen. Da häufig schon Eisenoxydul im abgerösteten Probiergute enthalten ist, so ist nicht immer ein Zusatz von oxydiertem Eisen beim Schmelzen erforderlich; um je höher jedoch der Kupfergehalt des Probiergutes steigt, um so nützlicher beweist sich ein solcher, so dass man nicht fehlt, wenn man zu jeder Probe beim Schmelzen einen Zuschlag von $\frac{1}{2}$ bis gleichem Gewichte reinen Eisenoxyds oder Hammerschlags gibt, oder der Probe vor dem Rösten reinen Schwefelkies zuschlägt. Derselbe vermindert auch einen Silberverlust beim Rösten.

Die Erfahrung, dass oxydiertes Eisen die Kupferverschlackung verhindert, ist mehrfach gemacht und namentlich von Wehrle [1]) ein Zuschlag desselben bei quarzreichen Substanzen empfohlen. Auch hat Dr. W. Fuchs [2]) hierauf aufmerksam gemacht und

---

[1]) Dessen Probier- und Hüttenkunde, II., 299.

[2]) Archiv für Eisenbahnen 1843, Nr. 9 und daraus in Dinglers polytechn. Journal, Bd. 89, pag. 304, oder Bergwerksfr., Bd. VII., pag. 23. mit der Nachschrift von Heine.

ist derselbe durch seine Versuche zu dem Schlusse geführt, dass sich ein bis dem schwarzen Flusse gleiches Gewicht Eisenoxydul mit dem Kali des schwarzen Flusses zu einer chemischen Verbindung von der Formel 2 Fe O, KO verbinden [1]) könne und dass, wenn man der Probe so viel Eisenoxyd zusetzt, dass sich Fe O, KO bildet, das Kupfer vor einer Verschlackung gesichert ist; ferner, dass durch den Zusatz von Eisenoxyd der schwarze Fluss (am zweckmässigsten 2 Salpeter und 5 Weinstein) leichtflüssiger wird.

Da man seit lange weiss, dass schmelzendes kohlensaures Alkali durch Kupferoxyd zerlegt wird, so muss man wohl annehmen, dass die Eisenoxyde die Kupferoxyde aus ihrer Verbindung mit Alkali abzuscheiden vermögen, wenn diese Trennung auch vielleicht nicht ganz vollständig geschieht.

Man setzt die Proben einer $\frac{1}{2}$—1stündigen gelbweissen Hitze im Muffel- oder Windofen aus (am Unterharze lässt man Erz- und Steinproben nach dem Durchschlagen der Flammen noch 13 Minuten, Schlackenproben $\frac{1}{4}$ Stunde im Windofen) und legt bei Anwendung eines Muffelofens glühende Kohlen vor die Tuten bis etwa zur Mitte ihrer Höhe. Der Inhalt derselben muss vollständig flüssig werden.

Bei einer gut gerathenen Probe (d. h. bei richtiger Beschickung und Temperatur) ist weder Salzdecke noch Schlacke röthlich gefärbt von Kupferoxydul; letztere ist schwarzgrün von Eisenoxydul, glasig, gleichförmig und leicht zerspringbar. Bei gerötheter, also kupferhaltiger Schlacke war entweder die Temperatur zu hoch oder zu anhaltend, oder zu wenig Kohle, oder zu viel Borax und Glas vorhanden, oder die Probe zu strengflüssig, was sich dann auch an dem Ansehen der ungleichförmigen, porösen Schlacke zu erkennen gibt. Auf dem Salze muss unverbrannte Kohle zurückbleiben und sich am Boden der Tute ein gutgeflossener König, je nach seiner Reinheit von rother oder

---

1) Über derartige Verbindungen sind nur wenige Thatsachen bis jetzt bekannt. Schaffgottsch fand, dass sich Natron mit dem Eisenoxyde nach der Formel $\dot{Na}\dddot{Fe}$ verbinden könne. (Poggendorffs Annalen XXXXIII., 124.)

mehr grauer Farbe befinden. Findet sich zwischen Kupferkorn und Schlacke eine spröde Kruste oder Lage Lech, so war die Abröstung unvollständig und die Probe ist zu verwerfen.

Nur wenn man es mit der Untersuchung von Substanzen zu thun hat, welche allein Schwefelungen des Eisens und des Kupfers enthalten und ausserdem keine oder nur wenig erdige Gangarten führen, kann man, vorausgesetzt, dass der Kupfergehalt nicht sehr gering ist, durch Röstung und reducierendes Schmelzen bei einer gut getroffenen Beschickung ein Kupferkorn erhalten, dessen Gewicht den Gehalt dokimastisch verlässig angibt. Das gewonnene Kupferkorn muss dann aber bei kupferfreier Schlacke alle Eigenschaften des reinen Kupfers haben, muss sowohl auf der Oberfläche als auf dem Bruche rein kupferroth sein und sich, ohne sich spröde und rissig zu zeigen, gut aushämmern lassen.

Liefert die Farbe und Geschmeidigkeit des Kupferkorns den Beweis, dass die Verunreinigung nicht über 1—3 Procent des Kupfergewichtes betragen kann, so umgeht man wegen der dabei stattfindenden Verluste ein Gaarmachen (Mansfelder Kupfer-, Spur- und Dünnstein [1]).

Dagegen gehen alle im abgerösteten Probiergute noch vorhandenen Oxyde der Metalle, welche sich eben so leicht wie Kupferoxyd reducieren und in der angewandten Temperatur schon für sich oder durch die Legierung mit Kupfer schmelzbar sind, in das sich ausscheidende Kupfer über. In allen Fällen daher, wo das abgeröstete Probiergut noch von solchen Metallen, zu denen Blei, Wismuth, Zinn, Kobalt, Nickel, Antimon, Arsen etc. gehören, enthält, kann kein reines Kupfer ausgebracht werden und bezeichnet man dann das erhaltene Kupfer mit dem Namen Schwarzkupfer. Dieses Schwarzkupfer muss dann erst durch eine weitere 3te Operation von diesen fremdartigen Bestandtheilen, zu denen sich, war die Röstung nicht äusserst vollkommen, auch noch Schwefel gesellen kann, befreit werden.

---

[1]) Heine im Bergwerksfreund, Bd. I., pag. 22.

3. **Das Gaarmachen des Kupfers auf der Capelle oder auf dem Scherben.** Diese Operation bezweckt die Entfernung der fremden Bestandtheile aus dem Schwarzkupfer. Gaarmachen.

Das Kupfer wird zu diesem Zwecke in Fluss gebracht und der Luft Zutritt gestattet. Hiedurch werden die leichter als Kupfer oxydablen, im Schwarzkupfer enthaltenen Bestandtheile, namentlich Phosphor, Schwefel, Arsen, Antimon, Blei, Eisen, Wismuth, Zink &c. zunächst in Oxyde verwandelt und können als solche entfernt werden. Es steht jedoch eine theilweise gleichzeitige Oxydation des Kupfers hierbei durchaus nicht zu vermeiden, so wie auch, will man die Oxydation des Kupfers nicht zu weit vorschreiten lassen, leicht grössere Spuren der genannten Körper in dem gereinigten Kupfer, dem Gaarkupfer, zurückbleiben. Von anderen Metallen, namentlich von Gold, Silber, Nickel, Kobalt &c. steht durch diese Methode das Kupfer gar nicht oder nur unvollständig zu befreien.

Dies ist der Grund der Unvollkommenheit aller Gaarproben und demnach der Unvollkommenheit aller Probiermethoden, bei denen ein Gaarmachen nöthig wird; auch der geübteste Probierer vermag diese durch seine Geschicklichkeit und Erfahrung nicht ganz zu beseitigen. Nichts destoweniger verdient diese Probe eingeübt zu werden, da sie bei erworbener Übung in kürzerer Zeit ein wenn auch nur mehr oder weniger annähernd richtiges Resultat liefert, als durch die Probe auf nassem Wege möglich ist. Auch bleiben richtig ausgeführte Proben, nach den gewöhnlich bei ihnen eintretenden Differenzen verglichen, noch immer oder doch reichlich eben so verlässig, als manche andere Metallproben auf trockenem Wege, z. B. die Bleiproben.

Man sieht bei hohen und mittleren Gehalten im Allgemeinen die Probe als gelungen an, wenn bei richtigem Verfahren das Gewicht zweier sich controlierenden Proben nicht über 1 Pfd. differiert.

Das Gaarmachen wird nach verschiedenen Methoden ausgeführt.

a. **Gaarmachen auf dem Scherben (Spleissen).** Dieses ist die in Deutschland, z. B. in Freiberg[1]), Victor-

[1]) Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenm. Freiberg 1865, p. 130.

Friedrichshütte, und Ungarn am häufigsten gewählte Methode; sie ist dann vorzüglich anwendbar, wenn das Schwarzkupfer nicht sehr bedeutende Mengen Blei enthält, und ist um so verlässiger, je reiner das Schwarzkupfer schon ist.

Bei dieser Methode lässt sich zwar eine Oxydation des Kupfers nicht völlig verhindern, unter Umständen ist aber der dadurch entstehende Verlust verschwindend klein. Man setzt in Freiberg den Kupferkönig mit möglichst wenig Borax, gewöhnlich dem gleichen Gewichte, in ein Skarnitzel von Briefpapier gepackt, auf den mit glühenden Kohlen umgebenen weissglühenden, sehr flachen Scherben (Taf. III. Fig. 64, 65) und schmilzt bei möglichst hoher Temperatur rasch ein. Ein langsames Einschmelzen veranlasst Oxydation und Verschlackung des Kupfers. Die anzuwendende Temperatur beim Gaarmachen muss zwischen der des Roh- und Gaarkupfers liegen. Kommt Schwarzkupfer zur Untersuchung, welches weder Arsen und Antimon, noch Blei enthält, so setzt man zu 50 Pfd. Probe nach Erfordernis 5—10 Procent Blei und 30—50 Procent Borax, wobei man gewöhnlich zu dem im weissglühenden Scherben bereits eingeschmolzenen Borax das Kupfer und dann das Blei nachsetzt. Ist das zu gaarende Kupfer nicht in einem Stücke vorhanden, so gibt man dasselbe, um Verluste zu vermeiden, nie mit dem Borax zusammen auf, sondern nachdem dessen Aufblähen vorüber ist. Ein schwefelhaltiges Schwarzkupfer sprüht beim Aufsetzen. Man muss immer Skarnitzel mit abgewogenem Blei und Borax zur Hand haben, um solche nöthigenfalls nachzusetzen.

Sobald das Kupfer eine convexe, völlig blanke Oberfläche zeigt, und ringsum ein Rand von Boraxschlacke dünn fliesst, so öffnet man die Muffelmündung ein wenig, um den zur Oxydation erforderlichen Sauerstoff zutreten zu lassen. Zeigt sich das Kupfer, wenngleich in der Muffel Weissglühhitze vorhanden ist, nicht blank, sondern mit einer schwarzen Kruste bedeckt, so versucht man, Borax zuzusetzen. Hilft dies nicht allein, so setzt man noch ein Skarnitzel mit Blei nach und thut nochmals recht heiss, worauf sich das Schwarzkupfer bald mit blanker Oberfläche zeigt. Sehr unreines Schwarzkupfer mit nur 40—50 Procent Kupfer setzt man zuerst nur mit viel Borax, ohne Blei, auf den Scherben, und gibt

letzteres erst nach, wenn das Kupfer hinreichend gereinigt ist. Man muss jetzt besonders darauf achten, dass die Temperatur nicht zu sehr sinkt. Bei Vorhandensein von **Blei** steigen in dieser Periode Dämpfe davon auf, ein Theil Blei geht in die Schlacke. **Arsen** dampft meist fort, ein Theil davon bleibt jedoch als arsensaures Eisenoxyd in der Schlacke; ähnlich verhält sich **Antimon**, nur wird letzteres hartnäckiger vom Kupfer zurückgehalten. Am schwersten verschlackt sich **Nickel** und nur bei einem grossen Bleizusatz und in Folge dessen bei bedeutendem Kupferverlust. Ist zu wenig Borax vorhanden, so erstarrt die Schlacke leicht.

Nähert sich das Kupfer der Gaare, so blickt es ähnlich wie das Silber, nur weniger deutlich; besonders am unteren Rande ist der Blick warzunehmen. Bei Vorhandensein von Antimon und Arsen ist der Blick weniger deutlich, als bei Blei, wird es jedoch auch bei letzterem, wenn die Könige klein sind. Man nimmt in letzterem Falle die Probe als gut an, wenn sie nicht mehr dampft. Die Temperatur muss im Augenblicke des Blickens gerade so gross sein, dass das Kupfer erstarrt, da es sonst fortfahren würde, sich zu oxydieren, doch muss man sich sehr hüten, dass dasselbe nicht zu früh erstarrt. Dasselbe zeigt beim Gaarwerden eine eigenthümliche grüne Farbe. Man nimmt hierauf die Probe aus dem Ofen, löscht sie vorsichtig im Wasser ab und schlackt sie aus. Die Körner dürfen nicht über 1—2 Procent im Gewichte differieren und man gibt den Gehalt durch alle Gehaltsstufen von 1 zu 1 Pfund an.

Bei einer guten Probe hat der König die reine Kupferfarbe, ist ductil, auf dem Bruche gleichförmig körnig und rosaroth. Ein nicht gaarer König ist aussen roth, der Bruch aber grau, ein übergaarer aussen dunkelroth und spröde, der Bruch mehr geflossen, als körnig, und bei hoher Übergaare sogar blätterig, die Schlacke dann aber auch roth. Bei guter Gaare ist die Schlacke bei Vorhandensein von Eisen schwarzgrün. War Blei vorhanden, so ist die Schlacke am Rande grünblau von Eisen, näher dem Korne ist sie gelbroth von $\dot{Pb} + \dot{Cu}$ und am Korn selbst zeigt sich Kupferoxydul. Die gelbrothe Farbe ist nicht zu

verwechseln mit der des basisch arsensauren Eisenoxydes, welches auf der Oberfläche der damit gesättigten Schlacke kupferrothe Flittern bildet. Da durch den Bleizusatz ein unvermeidlicher Kupferverlust bedingt ist, so ist ein Zurechnen von Kupfer nöthig, um den ungefähren richtigen Gehalt des Schwarzkupfers zu erfahren. Man rechnet erfahrungsmässig auf 10 Pfund verschlackte Metallmasse (vom Schwarzkupfer und Bleizuschlag) 1 Pfund verschlacktes Kupfer. In manchen Gegenden rechnet man für jede 5 Pfund Verlust (Schwärze) 1 Pfund Kupfer mehr. Fehlt es beim Gaarmachen an Borax, so kann man solchen nachsetzen. Füllt sich dann der Scherben zu voll, so kühlt man ihn im Wasser, entschlackt das Kupfer und beschickt dasselbe nochmals auf einem neuen Scherben mit Borax. Dabei ist man immer leichter einem Kupferverluste ausgesetzt, weil schon das meiste Eisen verschlackt ist, welches sonst das Kupfer vor der Verschlackung schützt. Man sucht deshalb lieber mit einem Male fertig zu werden.

Hat sich viel arsensaures Eisenoxyd gebildet, welches die Schlacke steif zu machen anfängt, so kann man keinen Borax mehr nachgeben, weil dadurch die Probe völlig zum Erstarren gebracht wird und nicht wieder hitzig zu erhalten ist. In solchem Falle muss man ausschlacken. Man darf deshalb einen neuen Boraxzusatz nur im Anfange geben, wo die Schlacke noch ganz flüssig und der König noch nicht blank ist. Ist der König einmal blank geworden, so ist selten ein Boraxzusatz nöthig, wenn man den Ofen heiss genug hält. Nur sehr unreine Schwarzkupfer werden dann in einer Periode nicht gaar.

Bleiisches Schwarzkupfer ist schon kupferfarbig, hat eine gewisse Weichheit und wird sehr schnell gaar. Arsenhaltiges Schwarzkupfer gaart langsamer, erfordert wegen seines Eisengehaltes mehr Borax und gibt nie ein Gaarkupfer von schön rother Farbe. So lange dasselbe noch nicht gaar ist, bleibt es bei hinreichender Hitze auf dem Scherben beweglich. Bei sehr arsenhaltigem Kupfer bricht, wenn die Hitze sehr stark ist, eine blaue Arsenflamme hervor, die jedesmal den König hebt. Dabei zeigt sich oft ringsum ein fortwährend blauer Schein von verbrennendem Arsen.

Gold und Silber bleiben im Kupfer und müssen, wenn sie

$\frac{1}{4}$ Procent betragen, in Rechnung gebracht werden. Viel Silber macht das Kupfer weiss. Man stellt gewöhnlich nur 2 Proben auf einmal an, es lassen sich indessen bei gehöriger Aufmerksamkeit wohl 4 Proben auf einmal machen.

b. Gaarmachen auf der Capelle. Diese Methode ist seit Schlüters Zeit noch hin und wieder, z. B. auf den Ober- und Unterharzer Hütten, im Gebrauche. Sie ist keineswegs genauer, als die übrigen, aber für sehr bleireiche Schwarzkupfer vielleicht die geeignetste.

Es wird ein mit dem Schwarzkupfer gleiches Gewicht reines Kupfer abgewogen, während zwei Capellen in der Muffel des Probierofens in Weissgluth gebracht sind. Auf eine jede derselben wird dasselbe gleiche Gewicht reines Blei gesetzt und wenn dieses ins Treiben gekommen ist, so setzt man auf die eine Capelle das Schwarzkupfer nach, auf die andere das reine Kupfer, worauf man die Muffel wieder zulegt, bis die Legierung in den Capellen von neuem gut treibt. Auch setzt man wohl (Unterharz) die Hälfte Blei mit dem Kupfer auf die Capelle und sobald dies durchgeglüht ist, die andere Hälfte Blei nach. Die Bleimenge, welche man zuzusetzen hat, richtet sich nach der Beschaffenheit des Schwarzkupfers; ist dieses sehr bleiisch, so kann man mit dem gleichen Gewichte Blei ausreichen; ist das Schwarzkupfer fast oder ganz bleifrei und dabei unrein, so muss man sein $2\frac{1}{2}$—4faches Gewicht Blei zusetzen (am Unterharze nimmt man z. B. das 4fache Blei). Während des Treibens, wobei man die Muffel reichlich halb öffnet, ohne jedoch den Aschenfall des Ofens zu schliessen, hat man für eine genügende Hitze zu sorgen und besonders danach zu sehen, dass beide Capellen gleich heiss gehen, damit auf beiden der Kupferverbrand möglichst gleich ist. Je heisser man das Treiben hält, um so reiner wird das Kupfer und um so runder dessen Form. Das Blicken der Proben ist etwas deutlicher, als beim Gaarmachen auf dem Scherben. So wie es erfolgt ist, wird die Capelle noch im Muffelofen mit einem Löffel voll Kohlenstaub oder Borax überschüttet, sofort aus dem Ofen genommen und im Wasser abgelöscht. Die Kennzeichen der Gaare des Kupfers sind wie oben; es hält jedoch schwer, völlig bleifreie Körner zu erhalten. Durch das gleichzeitige und

mit der Probe gleich geleitete Abtreiben einer dem Schwarzkupfer gleichen Gewichtsmenge reinen Kupfers will man eine Berechnung der Kupfermenge möglich machen, welche das Schwarzkupfer durch Verschlackung verloren hat. Was das reine Kupfer weniger wiegt, wird dem gefundenen Gewichte des Gaarkupfers aus dem Schwarzkupfer zugerechnet. Ein Beispiel wird dies deutlicher machen. Das Schwarzkupferkorn wiege 75 Pfund. Es mögen demnach 75 Pfund reinen Kupfers mit 75 . 3 = 225 Pfund reinen Bleies abgetrieben und 60 Pfund Kupfer davon zurück erhalten sein, so hat der Kupferverbrand 75—60 = 15 Pfund betragen. Das ebenfalls mit 225 Pfund Blei abgetriebene Schwarzkupfer habe 40 Pfund Gaarkupfer geliefert, so beträgt der Kupfergehalt der 75 Pfund Schwarzkupfer 40 + 15 = 55 Pfund, welche angegeben werden, wenn das Schwarzkupfer nicht bleiisch war. Ist das Schwarzkupfer aber sehr bleireich, so macht man noch eine zweite Zurechnung. Die Differenz 75—55 = 20 Pfund wird als Blei angesehen. Nun hatten bei der Probe mit reinem Kupfer 225 Pfund Blei 15 Pfund Kupfer verschlackt; diese 20 Pfund Blei, nimmt man daher an, haben noch $\frac{20 \cdot 15}{225}$ = 1,33 = 1⅓ Pfund Kupfer verschlackt. Der anzugebende Kupfergehalt beträgt demnach 40 + 15 + 1⅓ = 56⅓ Pfund.

Ist das Schwarzkupfer so sehr mit Blei verunreinigt, dass man beim Gaarmachen auf die angegebene Art von ihm kein Kupfer zurückbehalten würde, so setzt man ihm ein gleiches Gewicht reines Kupfer hinzu und treibt gleichzeitig auf der zweiten Capelle das doppelte Gewicht reinen Kupfers ab. z. B. das Schwarzkupfer wiege 75 Pfund, so setzt man ihm 75 Pfund Kupfer zu und treibt es mit 2 . 75 . 3 = 450 Pfund Blei ab. Auf der controlierenden Capelle treibt man dann 75 . 2 = 150 Pfund Kupfer mit 450 Blei ab. Die Berechnung geschieht wie oben, nur rechnet man zuletzt die zugesetzten 75 Pfund Kupfer zurück. Bricht man an der zuzusetzenden Bleimenge ab, so muss dieses bei der Probe und der Controle auf gleiche Art geschehen.

§. 44. Englische Kupferprobe.

Verfahren. 1 Centner Erz (fast 1 Unze oder 26⅔ Gramm) wird je nach seiner Natur mit Borax, Flussspath oder Kalk gemengt, mit

Kochsalz in einer Tute bedeckt, im Windofen in Fluss gebracht, die flüssige Masse ausgegossen und mit etwas Wasser besprengt, worauf sich die Schlacke von dem gebildeten Stein leicht trennt. Enthält dieselbe Steintheilchen, so wird sie nochmals eingeschmolzen. Der gepulverte Lech wird vorsichtig unter öfterem Umrühren mit einem Eisenstabe in einer Schmelztute, die im Windofen steht, abgeröstet, in welcher er nachher mit Borax, Weinstein und Salpeter auf Schwarzkupfer verschmolzen wird.

In Cornwall ist nach Karsten nachstehende Methode gebräuchlich:

Die zerkleinte und feingesiebte Erzprobe wird mit 1—1½ Schweren gewöhnlichen Glases, welches nur kein Blei oder Arsen enthalten darf, mit 25—50 Procent Salpeter und mit 50 Procent Boraxglas gemengt, das Gemenge in einen Thontiegel gebracht, mit abgeknistertem Kochsalz bedeckt und der Tiegel, mit einem gut schliessenden Deckel versehen, einer starken Schmelzhitze ausgesetzt. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen und der Schwarzkupferkönig von der Schlacke abgesondert. Statt des gewöhnlichen Glases bedient man sich auch eines Zusatzes von Flussspath und Kalk. Diese Zusätze haben nur den Zweck, die dem Erze in der Probe beigemengten Gebirgsarten zu verschlacken und in Verbindung mit dem Boraxglase eine vollkommen flüssige Schlacke zu bilden, damit sich die durch den Salpeter aus dem Kupferkies &c. reducierten Kupfertheilchen niedersenken und zu einem einzigen Korne vereinigen können. Ist die Schlacke zu strengflüssig, so bleiben viele Kupferkörnchen zurück und solche Proben werden als misrathen angesehen, obgleich die Schlacke immer noch einmal geschmolzen werden muss, worüber später beim Gaarmachen das Nähere folgt. Bei diesem Verfahren fällt das Kupferkorn zwar ziemlich rein aus; allein es hält noch etwas Schwefel zurück, obgleich sich auch schon ein Theil Kupferoxydul verschlackt, weil die Einwirkung des Salpeters nicht ganz gleichmässig stattfinden kann.

Diese Probiermethode ist überhaupt nur da anwendbar, wo sich das Kupfer als Schwefelung im Erze befindet, da alles Kupfer, welches als Kupferoxyd, frei oder an Säuren gebunden, vorhanden ist, in die Schlacke geführt werden würde.

Das in Cornwall und überhaupt auf den Englischen Kupferhütten übliche Gaarmachen besteht darin, dass das zu dünnen Blechen ausgetriebene Schwarzkupferkorn in einen schon glühenden Tiegel gebracht und, nachdem es in Fluss gekommen ist, sogleich mit rohem weissen Flusse bedeckt wird. Auch fügt man wohl etwas abgeknistertes Kochsalz als Decke hinzu. Es entsteht hierbei ein starkes Aufbrausen. Sobald die Masse ruhig fliesst, giesst man sie in einen metallenen Einguss, der mit etwas Fett ausgerieben ist. Wenn sie so weit erstarrt ist, dass sie sich mit einer Zange aus dem Einguss heben lässt, wird sie im Wasser abgelöscht, um das Kupferkorn von der Schlacke abzusprengen. Die Reinheit des Kupferkorns erkennt man daran, dass es sich ohne bedeutende Kantenrisse austreiben lässt &c. Sind die Kennzeichen der Gaare nicht vorhanden, so muss der Reinigungsprocess wiederholt werden, welches zuweilen wohl zum dritten und vierten Male geschieht. Durch den Salpeter im weissen Fluss sollen die fremden Bestandtheile oxydiert und dadurch entfernt werden. Die entstehende Schlacke enthält aber noch oxydiertes Kupfer, weshalb sie mit der Schlacke, welche beim reducierenden Schmelzen gefallen war (das Erz mag im gerösteten oder nicht gerösteten Zustande [pag. 209] probiert worden sein) gemengt, in einem eisernen Mörser feingerieben und mit einem gleichen Gewichte Weinstein, sowie mit etwas gepulverten Cokes gemengt, in einen Tiegel gebracht, mit Kochsalz bedeckt und in starker Hitze geschmolzen wird. Das Schwarzkupferkörnchen, welches sich nach dem Erkalten und Zerschlagen des Tiegels unter der Schlacke findet, wird in derselben Art, wie das Schwarzkupfer vom reducierenden Schmelzen gaar gemacht und das reine Kupferkorn zu dem von der Hauptprobe erhaltenen hinzugefügt, um den probemässigen Kupfergehalt des Erzes zu erfahren.

Auf dem Elbuferkupferwerk bei Hamburg geschieht das Gaarschmelzen mit Borax in einem Tiegel, der im Windofen steht, so oft, bis das Kupfer die gehörige Farbe und Dehnbarkeit erhält.

Die Englische Kupferprobe, dem Englischen Flammofenprocess angepasst, ist mit nicht unbedeutenden Kupferverlusten, namentlich

beim Gaarschmelzen, verbunden und eignet sich überall nur für reinere, namentlich bleifreie Erze.

§. 45. Plattner's Kupferprobe.

Allgemeines. **Plattner** hat ein systematisches Verfahren zur Ausmittelung eines in Erzen &c. befindlichen Gehaltes an **Blei**, **Wismuth**, **Kobalt**, **Nickel** und **Kupfer** angegeben, von welchem bei Abhandlung der Nickel- und Kobaltproben (§. 103) weiter die Rede sein wird.

B. Proben für ärmere Erze und Producte.

§. 46. Concentrationsschmelzen.

Verfahren. 5—10 und mehr Centner ungeröstetes Erz werden mit 15—20 Procent kupferfreiem Schwefelkies, falls solcher nicht etwa bereits im Erze enthalten ist, vermengt und die Probe mit einem Boraxzuschlage von 50—100 Procent unter starker Kochsalzdecke im Thontiegel bei angehender Weissgluth eingeschmolzen. Durch diesen Process erhält man einen Rohsteinkönig (Kupferrohlech), in dem sich der Kupfergehalt des Probierguts als Schwefelkupfer concentriert findet. Dieser Rohsteinkönig wird verwogen und dann erst einer Probe auf Kupfer durch Verröstung, reducierendes Schmelzen &c. unterworfen. Hat man zu dem Concentrationsschmelzen mehrere Probiercentner eingewogen, so wird der zuletzt gefundene Kupfergehalt hiernach berechnet.

Eine Verschlackung des Kupfers wird bei diesem Concentrationsschmelzen zwar selten ganz vermieden, doch pflegt der Kupferverlust geringer zu sein, als wenn man solche arme Erze sogleich ohne Vorarbeit dem gewöhnlichen Verfahren auf trockenem Wege unterwerfen wollte, der mitunter gar kein Kupferkorn liefern würde, weil sich der geringe Kupfergehalt in den Schlacken verliert.

Nach **Fuchs** [1]) wird, zur möglichsten Verhinderung eines Metallverlustes und zur Reinigung des Kupfers, das scharf ge-

[1]) Bergwerksfreund, VII., 21.

röstete Erz noch glühend in eine Probiertute auf 20 Procent seines Gewichtes Schwefelkies und 20 Procent Schwefel gebracht, mit Glaspulver und etwas Boraxglas bedeckt und auf Lech verschmolzen.

§. 47. Schmelzen mit Ansammlungsmitteln.

Verfahren. Bei armen und unreinen Erzen entstehen bei Anwendung des gewöhnlichen Verfahrens leicht Fehler aus der Schwerschmelzigkeit des Erzes und aus der basischen Natur des Kupferoxyduls, welches namentlich bei Gegenwart von Kieselerde sehr zur Verschlackung geneigt ist. In solchem Falle gibt man, wie in Freiberg üblich, zur Ansammlung des Kupfers beim Schwarzmachen Zuschläge von Blei, Bleioxyd, Arsen, Antimon, arseniger Säure oder Antimonoxyd, welche ihre Vortheile, aber auch ihre Nachtheile haben. 5—15 Procent Blei oder Bleioxyd geben mit Kupfer eine leichtflüssige Legierung, welche sich leichter ansammelt, führen aber Kupfer mit in die Schlacke, in Folge dessen dieselbe roth wird. Legt man die beim Gaarmachen gemachte Erfahrung zum Grunde, dass 10 Pfund Blei 1 Pfund Kupfer verschlacken, so erhält man, wenn man zu einem Erze mit 1 Procent Kupfer 5 Procent Blei gibt, nur $\frac{1}{2}$ Pfund Kupfer und bei 30 Procent Bleizusatz erhielte man gar kein Kupfer. Die innige Mengung des Bleies mit dem Probiergute hat auch ihre Schwierigkeiten, weshalb in dieser Beziehung Glätte besser ist.

Durch einen Zuschlag von Arsen, Antimon, arseniger Säure oder Antimonoxyd erhält man leichtflüssige Verbindungen des Arsens und Antimons mit Kupfer, die Mengung kann vollständiger geschehen, als beim Blei, und für arme Erze ist dieser Zuschlag passender als jenes. Wegen des gefährlichen Umgehens mit arseniger Säure wendet man am besten metallisches Arsen an, welches beim Gaarmachen weniger schadet, als Antimon. Gehen zwar beide bei dieser Operation nicht ganz aus dem Kupfer und ertheilen demselben etwas Sprödigkeit und eine grauliche Farbe auf dem Bruche, so kann man doch mit dem Resultate einer mit Arsen versetzten Probe zufrieden sein.

II. Oxydierte Erze und Producte.

§. 48. Probiermethoden.

Oxydierte Kupfererze und Producte werden

1. ohne vorherige Röstung einem solvierenden und reducierenden Schmelzen unterworfen, und das dabei erfolgende Schwarzkupfer nöthigenfalls gaar gemacht (reichere Erze und Producte, z. B. Rothkupfererz, Malachit, Gaar- und Verblasenschlacken, Kupferasche, Pickschiefer &c.); Schwarzmachen.

2. nach vorheriger Röstung auf Schwarzkupfer verschmolzen, z. B. Vitriole, Kupfererze, welche Arsensäure, Antimonsäure &c. enthalten, im Grossen unvollständig geröstete Erze, manche Kupfererzschlacken, Cementkupferschlieche, welche basisch schwefelsaures und arsensaures Eisenoxyd enthalten können &c. Die Röstung geschieht bei einem Zusatz von Kohlenstaub oder Graphit und wird nöthigenfalls mit kohlensaurem Ammoniak (pag. 196) beendigt; Rösten und Schwarzmachen.

3. mit Ansammlungsmitteln (Blei oder Arsen) auf Schwarzkupfer verschmolzen. Arme oxydierte Kupfererze, besonders die quarzigen, müssen stets auf diese Weise behandelt werden. Man beschickt z. B. armes Kupfererz mit Eisenspath und basischen Gangarten ohne Kieselerde mit 10 Procent Arsen, 30—40 Procent Borax und 20—25 Procent Glas; desgleichen mit Schwefelkies, Arsenkies, Quarz und Kalkspath neben schwarzem Fluss mit 12 Procent Arsen, 30 Procent Borax und 30 Procent Glas; eisenhaltigen, quarzigen Malachit mit 10 Procent Arsen, 60 Procent Borax und 15 Procent Glas. Sind arme oxydierte Erze eisenfrei, so schlägt man 10—20 Procent Eisenoxyd zu. Auch reichere oxydierte Substanzen beschickt man vortheilhaft mit Ansammlungsmitteln, z. B. Gaarschlacken mit 5 Procent Arsen, 30 Procent Borax und 30 Procent Glas; Reducierendes Schmelzen mit Ansammlungsmitteln.

4. einem Concentrationsschmelzen mit 20—25 Procent kupferfreiem Schwefelkies und 20 Procent Schwefel, 100 Procent Boraxglas, 100 Procent Glas und 20—25 Pfund Colophonium bei einer Kochsalzdecke unterworfen und der erfolgende Lech wie ein geschwefeltes Erz behandelt. Man thut das Erz auf den Schwefelkies und Schwefel und bedeckt dasselbe mit den Flussmitteln &c. Concentrationsschmelzen.

III. Kupferlegierungen.

§. 49. Probiermethoden.

Verfahren. Nur sehr wenige Legierungen lassen sich einem Gaarmachen unterwerfen. Für die durch den Kupferhüttenprocess erzeugten Schwarzkupfer wird alles beobachtet, was für das Gaarmachen der beim reducierenden Schmelzen gefallenen Körner gesagt wurde. Will man auf der Capelle gaar machen, so wiegt man einen, seltener 2 Centner zu der Probe ab. Kupferhaltige Bleie werden auf der Capelle gaar gemacht. Auf die eine Capelle setzt man 2 Centner des Kupfer haltenden Bleies und $\frac{1}{2}$ Centner reines Kupfer, auf die andere 2 Centner reines Blei und $\frac{1}{2}$ Centner reines Kupfer und treibt beides zugleich heiss ab. Man habe nun z. B. von der ersten Capelle 27 Pfund Kupfer zurück erhalten und von der zweiten 36 Pfund, so waren in den 2 Centnern des Probierguts 36 – 37 = 9 Pfund oder $4\frac{1}{2}$ Procent Kupfer enthalten.

Heine [1]) gibt für die Untersuchung der Mansfelder Schwarzkupfer, welche selten mehr fremde Bestandtheile enthalten, als 4—7 Procent Eisen, etwas Schwefel und nur Spuren von Zink, Kobalt, Nickel, Blei und Phosphor (die ganze Menge der zuletzt genannten Körper beträgt gewöhnlich nicht über 1 Procent) folgende Vorschrift.

Man wäge $\frac{1}{2}$ oder 1 Probiercenter des in Feilspähne zertheilten Schwarzkupfers und zwar zur Controle doppelt ein, bringe dieselben zunächst bei gelinder, dann bei verstärkter Hitze und nach mehrfachem Aufreiben so oft unter die Muffel, bis das Kupfer ganz schwarz, in Oxyd verwandelt erscheint und durch das Pistill keine Körner mehr gefühlt werden können. Hierauf beschicke man die geröstete Probe mit 2 und resp. 3 Centner schwarzen Flusses und 1—$1\frac{1}{2}$ Center blei- und arsenfreien Glases, bringe die Beschickung in Kupfertuten, bedecke sie mit Kochsalz und schmelze sie im Windofen ein. Der schwarze Fluss muss für diese Proben aus mindestens 20 Theilen Weinstein auf 8 Theile Salpeter bestehen, weil bei geringerer Menge Weinstein

[1]) Bergwerksfreund, Bd. I., pag. 134.

sonst gewöhnlich rothe Schlacke erfolgt. Sollte dieses doch stattfinden, so schlage man 6—8 Probierpfund Kohlenstaub der Beschickung zu. Heine erhielt auf diese Art ein Kupfer, welches völlig als Gaarkupfer anzunehmen war.

Diese Vorschrift möchte für ähnliche Schwarzkupfer Nachahmung verdienen, weil sie das stets unvollkommene Gaarmachen zu umgehen erlaubt; besonders wenn man beim Einschmelzen der gerösteten Probe aus dem oben erörterten Grunde etwas reines Eisenoxyd oder Eisenhammerschlag beim Einschmelzen zusetzt, um sicherer die Entstehung von rothen, Verluste anzeigenden Schlacken zu vermeiden.

Die gebräuchlichsten Kupferlegierungen, Messing, Argentan, Kanonenmetall &c. lassen sich auf trockenem Wege nicht auf verlässige Art dokimastisch untersuchen. Argentan schon deshalb nicht, weil Nickel gar nicht oder sehr schwierig würde entfernt werden können; die übrigen nicht, weil Zink und Zinn so schwer schmelzende Oxyde geben, dass diese beim Gaarmachen nicht gehörig zu entfernen stehen.

In den Legierungen des Kupfers mit Silber, Gold und Platin kann der Kupfergehalt durch die beim Abtreiben mit Blei entstehende Differenz bestimmt werden.

§. 50. Beurtheilung der Kupferproben auf trockenem Wege.

Mängel der trockenen Proben.

Diese Proben sind mit mancherlei Übelständen behaftet. Das Rösten ist ein höchst zeitraubender Process; nur bei einer allmählig steigenden Temperatur, durch wiederholtes Aufreiben und Vermengen des Röstgutes mit Kohlenstaub, Graphit oder kohlensaurem Ammoniak ist es möglich, den Schwefel hinreichend zu entfernen. Beim reducierenden Schmelzen können leicht Kupferverluste entstehen, wenn man eine richtige Temperatur und eine passende Beschickung nicht trifft. Sind die Zuschläge (Borax, Glas &c.) in zu reichlicher Menge vorhanden, so verschlackt sich Kupfer, fehlt es daran, so entsteht ein sehr unreines Schwarzkupfer, mit dessen abnehmendem Kupfergehalt der Kupferverlust beim Gaarmachen wächst. Letztere Operation ist

an und für sich unvollkommen und wegen der dabei erforderlichen hohen Temperatur und der stets nöthigen Aufmerksamkeit des Probierers sehr beschwerlich.

Je kupferärmer das Probiergut wird, desto unzuverlässiger wird das Resultat der Proben.

Bei allen dokimastischen Kupferproben auf trockenem Wege steht das im Probiergute enthaltene Silber oder güldische Silber nicht zu entfernen, und es hat sich solches meist ziemlich vollständig in dem ausgebrachten Kupfer angesammelt. Diese Kupferproben geben überall gar keine Kenntnis, ob Silber oder Gold vorhanden ist oder nicht; deshalb muss der Gehalt des Probierguts an diesen Metallen durch eine besondere Probe auf solche aufgesucht und ermittelt werden. Ist er gefunden und beträchtlich genug, so wird er von dem Gewichte des Kupfers in Abrechnung gebracht.

Man findet die trockene Probe auf Hüttenwerken meist noch in Ausführung, wo dieselbe auch in den Händen weniger wissenschaftlich gebildeter, als geschickter Probierer bei einmal gekannter Beschaffenheit des Probiergutes und gehöriger Übung in Ausführung der einzelnen Manipulationen Resultate gibt, die für den Betrieb der Kupferarbeiten im Grossen genügen.

Zweites Kapitel.

Kupferproben auf nassem Wege.

I. Proben für kupferreichere Substanzen.

§. 51. Modificierte schwedische Kupferprobe, auf den Oberharzer Hütten in Anwendung.

Älteres Verfahren.

Dieselbe besteht im Allgemeinen darin, die kupferhaltige Substanz (Erz, Hüttenproduct, Legierung &c.) in Lösung zu bringen und aus dieser das Kupfer durch Eisen zu fällen. Dies geschah früher meist auf die Weise, dass man das feingeriebene Probiergut mit Schwefelsäure zur Trockne dampfte, die trockene,

mit etwas Säure versetzte Masse auslaugt und aus der etwas erwärmten Lösung durch einen nahe $\frac{1}{4}''$ dicken Eisenstab das Kupfer allmählig ausfällt [1]).

Dieses Verfahren leidet an mehreren Übelständen. Manche Producte schliessen sich mit Schwefelsäure schwer auf, weshalb die damit zur Trockne gedampfte Masse oft wiederholt mit Säure behandelt werden muss. Das Ausfällen des Kupfers dauert 4—8 Stunden und länger, wobei leicht eine Bildung von basischen Salzen, welche das Kupfer verunreinigen, eintritt. In Folge dessen ist dieses Verfahren zeitraubend und unzuverlässig.

Diese Mängel werden durch das nachstehende, auf den Oberharzer Hütten auf meine Veranlassung eingeführte Verfahren [2]) beseitigt:

Neueres Verfahren.

1 Probiercentner feingeriebenes Erz &c. wird in einem Digerierglase mit möglichst wenig Königswasser (2 Theilen roher Salzsäure und 1 Theil roher Salpetersäure) im Sandbade erwärmt und sobald die gehörige Zerlegung des Probiergutes eingetreten ist, zur Austreibung der Salpetersäure mit einigen Tropfen Englischer Schwefelsäure bis fast zur Trockne erhitzt. Bei Anwesenheit von Salpetersäure würde das Kupfer durch Eisen nur unvollständig gefällt werden; ein Salzsäuregehalt schadet nicht. Auch durch Erhitzen der Salpetersäure enthaltenden Lösung mit Eisenvitriolkrystallen lässt sich die Salpetersäure zerstören, allein die Arbeit verläuft dabei weniger reinlich, als bei Anwendung von Schwefelsäure.

Die noch feuchte Masse wird vorsichtig mit heissem Wasser aufgeweicht, in ein Digerierglas filtriert, der keine Erztheilchen &c. mehr enthaltende Rückstand mit kochendem Wasser einige Male ausgesüsst (bis ein Tropfen des Aussüsswassers auf einem blanken Eisendraht keinen bräunlichen Überzug von Kupfer mehr ansetzt), das Filtrat, etwa 150—160 Cubiccentimeter, mit einigen

---

[1]) Karsten's und v. Dechen's Archiv XII, 567. — Bergwerksfreund I., 409; II, 305.

[2]) Kerl in Berg- u. hüttenm. Ztg. 1854, Nr. 5; 1855, pag. 33. — Österr. Zeitschr. 1854, Nr. 29; 1855, Nr. 5. — Dingler's polyt. Journ. CXXXI., 234. — Otto-Graham's ausführliches Lehrbuch der Chemie 1854, II. Bd., 3te Abthl., pag. 236.

Eisendrahtstiften von etwa 2″ Länge und 2‴ Dicke so lange bis nahe zum Kochen erhitzt, bis sich an einem in die Lösung hineingehaltenen blanken Eisendraht kein bräunlicher Überzug mehr bildet. Das Herannahen dieses Punctes wird durch das Farbloswerden der Lösung angezeigt. Sollte beim Eindampfen mit Schwefelsäure die Masse trocken geworden sein, so feuchtet man sie vor dem Filtrieren, um gebildete basische Salze löslich zu machen, mit einigen Tropfen Schwefelsäure an. Man thut die Eisendrahtstifte in die mit dem Aussüsswasser verdünnte Lösung und filtriert nicht die concentrierte Lösung auf dieselben, weil sie sich sonst mit Kupfer so schnell und fest überziehen, dass sich dieses nur schwierig davon trennen lässt. Die Eisendrahtstifte nimmt man, der Grösse des angewandten Digerierglases entsprechend, von solcher Länge, dass sie sich in demselben kreuzen, um der Flüssigkeit möglichst viel Berührungsfläche darzubieten.

Nachdem die Fällung beendigt, giesst man das Digerierglas voll heisses Wasser, decantiert dasselbe nach einiger Zeit, so dass kein Kupfer mit fortgeht, giesst abermals das Glas voll heisses Wasser, hält eine Porzellanschale (Tassenschale) darüber und dreht das Glas mit derselben so um, dass mit etwas Flüssigkeit die Drahtstifte nebst dem Kupfer in die Schale sinken. Ist dieses vollständig geschehen, so zieht man das Digerierglas mit einem gewissen Handgriff durch seitliche Schiebung rasch aus der Schale weg, befreit die Eisenstäbe durch Reiben mit den Fingern von dem nicht fest anhaftenden Kupferüberzug, spült dieselben gut ab und wässert das Kupfer durch 2—3maliges Decantieren mit heissem Wasser gut aus. Dabei kann man die abgegossenen Flüssigkeiten in ein Becherglas thun und einige Zeit ruhig stehen lassen, um etwa darin suspendiertes, äusserst fein vertheiltes Kupfer noch zum Absatz zu bringen. Dasselbe ist nicht zu verwechseln mit den aus den Eisenstäben abgeschiedenen Kohlentheilchen, welche beim Abgiessen theilweise mit fortgehen. Bei der kurzen Zeit der Kupferfällung lösen sich nur wenig oder keine Kohlen- und Eisentheilchen von den Drahtstiften ab, wie bei der älteren Probe, und das Kupfer wird mit rein metallischer Farbe gefällt, ohne im mindesten mit basischen Eisensalzen verunreinigt zu sein.

Das vom Wasser möglichst (nöthigenfalls durch Wegziehen des Wassers durch Löschpapier) befreite feuchte Kupfer wird bei gelinder Wärme in einer von sauren Dämpfen freien Atmosphäre so lange getrocknet, bis zwei auf einander folgende Wägungen dasselbe Resultat geben. Durch Zusatz von Weingeist zum feuchten Kupfer kann man einer Oxydation desselben entgegenwirken, sowie auch durch Bedecken der Schale. Allzu grosse Ängstlichkeit beim Trocknen ist nicht erforderlich, da selbst bei etwas höherer Temperatur die Gewichtszunahme nur sehr gering ist, so lange das Kupfer die ihm zukommende Farbe beibehält. Man darf das Fällkupfer nicht zu lange mit freier Schwefelsäure in Berührung lassen, da es von derselben oxydiert wird.

Anwendbarkeit des Verfahrens.

Dieses Verfahren lässt sich ohne Weiteres nur dann anwenden, wenn in der zu untersuchenden Substanz keine anderen Metalle (Zinn, Antimon, Arsen, Gold, Wismuth) vorhanden sind, welche vom Eisen ebenfalls niedergeschlagen werden. Dies ist zwar auch der Fall mit Silber, Blei und Quecksilber, allein diese Metalle lassen sich auf einfache Weise beseitigen. Silber und Blei bleiben im ungelösten Rückstand, ersteres als Chlorsilber, letzteres als schwefelsaures Salz, und können darin dokimastisch bestimmt werden, nachdem das Filter verkohlt worden. Quecksilber (z. B. in manchen Fahlerzen enthalten) schlägt sich zwar mit dem Kupfer nieder, verflüchtigt sich aber beim Glühen des Kupfers in einem Porzellantiegel oder auf einem Röstscherben unter der Muffel, wobei das Kupfer in pulverförmiges schwarzes Oxyd übergeht und als solches nach je zwei Glühungen verwogen wird. 100 Kupferoxyd enthalten 79,826 metallisches Kupfer. Durch Befeuchten mit Salpetersäure vor dem Glühen lässt sich die Oxydation begünstigen.

Kupferschiefer müssen vor der Behandlung mit Königswasser zur Entfernung des Bitumens ausgeglüht werden. Lässt sich die Substanz durch Königswasser nicht vollständig zersetzen, z. B. manche Schlacken, so schmilzt man dieselben zuvor im feingepulverten Zustande mit etwa 2—2½ Theilen Pottasche oder calcinierter Soda in einem Thontiegel bei Rothgluth unter der Muffel oder in einem Platintiegel über der Spirituslampe. Enthält das Probiergut Kalk, so bildet sich schwerlöslicher Gyps,

welcher indes durch wiederholtes Auswässern des Kupfers mit kochendem Wasser weggelöst werden kann.

Ein Gehalt der zu untersuchenden Substanz an Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan und Zink schadet nicht, indem deren schwefelsaure Salze durch Eisen nicht zerlegt werden.

Während bei dem älteren Verfahren eine Probe 1—2 Tage dauern konnte, in welcher Zeit sich allerdings gleichzeitig soviel Proben anstellen liessen, als sonst die Einrichtung gestattete, so nehmen sämmtliche Operationen dieses neueren Verfahrens nur 2½—3 Stunden in Anspruch bei einem Kupfergehalt von 2—70 Procent Kupfer und mehr.

Was die Genauigkeit der Probe anbetrifft, so lässt dieselbe bei passenden Substanzen, wie die Erfahrungen auf den Oberharzer Hütten und von Huberts [1]) Untersuchungen gezeigt haben, als Betriebsprobe nichts zu wünschen übrig. Auf den gedachten Hütten sind den verschiedenen Probierern 2 Procent Differenz gestattet, was jedoch sehr reichlich ist.

Mohr's Modification.

Mohr [2]) hat dieser Probe dadurch eine analytische Genauigkeit gegeben, dass derselbe sämmtliche Operationen möglichst in demselben Gefässe vornimmt, das Aussüssen sorgfältig ausführt und statt mit Kohle abscheidendem Eisen mit gekörntem kohlefreiem Zink das Kupfer fällt. Als Betriebsprobe ist indessen wegen seiner einfacheren Ausführbarkeit das Oberharzer Verfahren vorzuziehen.

Erweiterung des Oberharzer Verfahrens.

Kommen in der zu probierenden Substanz Wismuth, Gold, Zinn, Antimon oder Arsen vor, so bedarf das beschriebene Verfahren verschiedener Modificationen, je nachdem Arsen anwesend ist oder nicht. Ein Wismuthgehalt, der übrigens selten (z. B. in manchen Fahlerzen, Kupferwismutherz) vorkommt, bedingt auch ein eigenes Probierverfahren.

a. Arsen ist abwesend. 1 Probiercentner Erz &c. wird mittelst Salpetersäure bei mehr oder weniger hoher Temperatur

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. 1854, Nr. 29. — Berg- u. hüttenm. Ztg. 1855, Nr. 5.

[2]) Annalen der Chem. u. Pharmac. XCII., 215. (November 1855.)

[3]) Kerl in Mittheil. des Clausthaler naturwissenschaftl. Vereins Maja. Herausgegeben v. B. Kerl und B. Osann. Hft. I., p. 9. Halle 1856.

zerlegt, wobei Gold, Antimonoxyd und Zinnoxyd im Rückstand bleiben, so wie auch Silber, wenn man zur Lösung etwas Kochsalz setzt. Man filtriert, dampft das Filtrat zur Entfernung der Salpetersäure und zur Abscheidung von etwa vorhandenem Blei mit Schwefelsäure (p. 217) ein, süsst mit etwas Wasser aus und fällt aus dem Filtrat das Kupfer in gewöhnlicher Weise aus. Ein Quecksilbergehalt wird in der oben (p. 219) angegebenen Weise beseitigt.

b. Arsen ist anwesend. 1 Probiercentner Erz wird in einem Becherglase oder einem geräumigen Kolben durch möglichst wenig Königswasser zersetzt, die freie Säure durch etwas Soda abgestumpft, oder bis zur Ausscheidung eines Niederschlages eben übersättigt und die Masse mit überschüssiger Schwefelnatriumlösung einige Zeit (etwa $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden) fast bei Kochhitze digeriert. Die Schwefelnatriumlösung wird durch Glühen und Auslaugen eines Gemenges von 1 Theil entwässerter Soda und $^1/_2$ Theil Kohlenstaub oder Mehl bereitet. Man setzt der filtrierten Lösung dieses Salzes Schwefelblumen im Überschusse zu, welche sich theilweise darin auflösen und die Lösungsfähigkeit des Salzes für die electronegativen Schwefelungen des Goldes, Antimons, Arsens und Zinnes unter Bildung von Schwefelsalzen erhöhen, während Silber, Blei, Kupfer, Quecksilber, Eisen, Zink, Mangan, Nickel und Kobalt davon geschwefelt, aber nicht gelöst werden. Beide Gruppen von Schwefelmetallen trennt man durch Filtrieren und wässert die letzteren, auf dem Filter bleibenden Schwefelungen mit kaltem Wasser gut aus. Indem man dann die Spitze des Trichters mit dem Finger zuhält, wird auf das Filter etwas concentrierte Salpetersäure gegossen und die Wände des allmählig gedrehten Trichters mittelst einer Spirituslampe vorsichtig erhitzt. Dabei lösen sich die Schwefelungen theilweise in der Säure, trennen sich aber vollständig von dem Filter ab, so dass man dieselben nach dessen Durchstossung ohne Schwierigkeiten in ein Digerierglas spritzen kann. Hierin werden sie durch Erhitzen von der Salpetersäure vollständig zersetzt, diese unter gleichzeitiger Abscheidung von Blei durch Erhitzen mit Schwefelsäure entfernt und wie vorhin verfahren (p. 218).

c. Wismuth ist anwesend. Nachdem nöthigenfalls auf die sub a oder b angeführte Weise Gold, Antimon, Arsen und Zinn entfernt worden, setzt man zu der erhaltenen kupfer- und wismuthhaltigen Lösung kohlensaures Ammoniak im Überschuss, wobei sich das Kupfer auflöst, während Wismuth, Blei und Quecksilber als kohlensaure Salze gefällt werden. Man filtriert nach einiger Zeit die blaue Kupferlösung ab, übersättigt das kohlensaure Ammoniak mit Schwefelsäure und fällt aus der Lösung das Kupfer durch Eisen aus. Sollte in der von Gold, Antimon, Arsen und Zinn befreiten Lösung viel Eisen und Thonerde enthalten sein, so entsteht beim Fällen mit kohlensaurem Ammoniak ein schleimiger Niederschlag, der viel Kupfer zurückhalten kann. In solchem Falle dampft man die Lösung mit etwas Schwefelsäure ab und fällt in gewöhnlicher Weise das Kupfer durch Eisen. Da ersteres aber Wismuth und Quecksilber enthält, so muss es in Salpetersäure gelöst und die Lösung, wie angegeben, mit kohlensaurem Ammoniak behandelt werden.

Synthetische Versuche mit den verschiedensten Compositionen haben ergeben, dass diese modificierte Probe bei Kupfergehalten von 2—70 Procent und mehr Kupfer als dokimastische Probe hinreichend genaue Resultate liefert. Man erhielt entweder den eingewogenen Kupfergehalt genau wieder, oder es fand bei den reicheren Erzen eine Differenz bis höchstens 2 Procent bei mehreren Proben ein und derselben Art statt.

Mittelst der Oberharzer Probe und der Heine'schen colorimetrischen Probe (p. 223) lassen sich die Kupfergehalte in allen reicheren und ärmeren Substanzen hinreichend genau dokimastisch bestimmen, und zwar nach der Oberharzer Probe Gehalte bis zu 2—3 Procent, nach der Heine'schen die darunter liegenden bis zu 0,03 Procent.

§. 52. Colorimetrische Kupferproben.

Theorie.

Dieselben beruhen darauf, dass Ammoniak, den Auflösungen von Kupfersalzen im Überschuss zugesetzt, eine schöne lasurblaue Farbe hervorbringt, deren Intensität von der gelösten Kupfermenge abhängt. Durch Vergleichung der blauen Farbenschattierungen gleich dicker Schichten der in Lösung gebrachten ammo-

niakalischen Probesubstanz (Probeflüssigkeit) mit einer dem Kupfergehalte nach bekannten ammoniakalischen Normal- oder Musterflüssigkeit lässt sich der Kupfergehalt in ersterer berechnen, wenn man ihr Volumen misst.

Dem Hüttenmeister Heine im Mansfeldischen gebührt das Verdienst, diese Reaction zuerst mit Glück zur Bestimmung geringer Kupfergehalte angewandt zu haben, und später ist dieselbe von Jacquelain, von Hubert und Müller auch auf die Bestimmung grösserer Kupfermengen ausgedehnt worden.

1. Heine's colorimetrisches Verfahren [1]).

Allgemeines Verfahren.

Zur dokimastischen Bestimmung des Kupfergehaltes in kupferarmen Körpern, z. B. in Schlacken, Bleisteinen, Glätte, Werkblei und anderen bleiischen Hüttenproducten, Zinn, Blicksilber &c., kurz in allen Körpern, welche von einer Spur bis etwa 1 Procent oder wenig mehr Kupfer enthalten, wendet man am zweckmässigsten dieses Verfahren an.

Nachdem das Probiergut in einen möglichst hohen Grad der mechanischen Zertheilung gebracht ist, was man bei Schlacken am besten durch ein Durchbeuteln (p. 83) oder Schlämmen erreicht, wird 1 Centner (3—4 Gramm) davon abgewogen und durch eine passende Säure — je nach der Beschaffenheit und dem besondern Verhalten des Körpers, Salpetersäure oder Königswasser und zwar erstere nach Erforderniss concentriert oder etwas verdünnt — in Lösung gebracht oder doch so vollständig zersetzt, dass im abzufiltrierenden und gut auszusüssenden Rückstande kein Kupfer mehr zurückbleibt. Die Lösung wird entweder sofort, oder nachdem das Kupfer zuvor durch Schwefelwasserstoffgas oder Eisen ausgefällt und wieder in Lösung gebracht ist, mit Ätzammoniak stark übersättigt und der dadurch etwa entstehende Niederschlag noch längere Zeit und unter öfterem Umrühren bei ganz gelinder Erwärmung (30—40° C.) mit dem Ätzammoniak maceriert, dann abfiltriert und gut ausgewaschen. Je nach der Grösse des Kupfergehalts und nach dem Grade der Verdünnung wird die gewonnene Lösung, welche, wenn sie etwa

[1]) Bergwerksfreund I, 23; XVII., 405.

trübe werden sollte, nochmals rasch filtriert werden muss (z. B. bei Frischblei, Werkblei), mehr oder weniger stark blau gefärbt erscheinen. Das Volum der Lösung wird in graduierten Gefässen gemessen und die Intensität der Farbe mit Flüssigkeiten verglichen und bestimmt, welche als Musterflüssigkeiten vorher zubereitet sind und auf ein bestimmtes Volum eine bestimmte, genau gewogene Menge Kupfer enthalten, welches in Salpetersäure gelöst, durch Ätzammoniak gefällt und im Überschusse desselben wieder aufgelöst wurde. Aus dem gemessenen Volum und der durch Vergleichung gefundenen Intensität wird dann der Kupfergehalt durch Rechnung gefunden.

Musterflüssigkeiten.

Heine schlägt Musterflüssigkeiten vor mit einem Gehalte von 1, 2, 3 und 4 Probierloth Kupfer auf 1 Unze (2 Loth Handelsgewicht) der ammoniakalischen Flüssigkeit. Man reicht mit diesen 4 Musterflüssigkeiten völlig aus.

Bei Anwendung von französischem Mass und Gewicht nimmt man Musterflüssigkeiten mit 0,001, 0,002, 0,003 und 0,004 Gramm Kupfer auf je 25 Cubiccentimeter Flüssigkeit.

Die zum Vorrichten der Musterflüssigkeiten, wie zum Abmessen der Probeflüssigkeiten erforderlichen graduierten Gefässe (Cylinder) kann man leicht selbst anfertigen. Man wiegt $^1/_4$ Unze Wasser zu verschiedenen Malen ab und bemerkt nach dem Eingiessen in den Cylinder, wie hoch ihr Stand ist, auf eine dauerhafte Weise an, durch einen Diamantstrich, Ätzen mit Flusssäuredämpfen &c. Auch kann man sich der bekannten Mensuren bedienen, welche nach dem Volumen, welches 1, 2, 4 &c. Unzen Wasser einnehmen, gefertigt und markiert sind und von Steingut oder Porzellan im Handel vorkommen.

Das Messen nach dem Volum durch ein Abwiegen zu ersetzen, ist nicht ausführbar, weil bei den Proben die Qualität und Quantität derjenigen Körper sehr wechseln kann, welche in Säuren löslich und durch Ammoniak nicht ausfällbar sind, oder von ihm wieder aufgelöst werden.

Bei Herstellung der Normalflüssigkeiten wiegt man 2 Probierpfund chemisch reines (galvanisches) Kupfer auf einer guten Wage ab, löst es in Salpetersäure, übersättigt die Lösung mit Ammoniak, bringt sie in einen Masscylinder, der in ganze, halbe

und Viertel-Unzen Wasserinhalt getheilt ist, und fügt so viel Wasser hinzu, bis die Flüssigkeit an den Theilstrich bei 16 Unzen reicht. Die Flüssigkeit enthält alsdann $\frac{64}{16}$ = 4 Loth Kupfer pro Unze. Dann nimmt man 6 Unzen dieser 4löthigen Lösung, fügt 2 Unzen Wasser hinzu und erhält 8 Unzen Flüssigkeit mit 6 × 4 = 24 Probierloth Kupfer oder $\frac{24}{8}$ = 3 Loth Kupfer auf 1 Unze Wasser. Die 2löthige Flüssigkeit entsteht auf ähnliche Weise durch Verdünnung von 4 Unzen 4löthiger auf 8 Unzen, die 1löthige durch Verdünnung von 4 Unzen 4löthiger Normalflüssigkeit auf 16 Unzen. Beim Abmessen der Probeflüssigkeit schätzt man noch 1/8 Unzen, was genügt. Irrt man sich bei den Verdünnungen wirklich um 1/16 Unzen, das Maximum der Möglichkeit, so beträgt der Fehler etwa 2 Cubiccentimeter und dieses Quantum hat bei einer Flüssigkeitsgesammtmasse von 200—500 Cubiccentimetern keinen durch das Auge wahrnehmbaren Einfluss auf die Solution.

Die Aufbewahrung der Musterflüssigkeiten, wie die Vergleichung der blauen Probeflüssigkeiten mit ihnen, muss in mit eingeschmirgelten Glasstöpseln verschliessbaren Gläsern geschehen, welche gleiche Form und Grösse haben, aus derselben ungefärbten Glassorte bestehen und mit gleich grosser Glasstärke an den ebenen Seitenwänden gefertigt wurden. Letztere Bedingung wird am sichersten durch ein Abschleifen erreicht. Dieses Abschleifen, welches den Preis der Gläser merklich erhöht, ist jedoch nicht unerlässlich nothwendig, wenn die Gläser sorgsam in einer guten Glashütte geblasen und geformt werden. Man gibt den Gläsern am zweckmässigsten eine oblonge Grundfläche. Die Gläser fassen etwa 1½ Unzen Flüssigkeit und sind etwa 2″ lang, 2½″ hoch und 1″ breit bei etwa ⅛″ Wandstärke.

Sehr zweckmässig fügt man die Gläser aus einer untadelhaften Spiegelglasplatte von durchweg gleicher Stärke zusammen, sei es durch Anschmelzen oder durch Ankitten der Wände und Einsetzen eines Glas- oder Platinhalses. Man hat bei der bezeichneten Form der Gläser beim Vergleich der Probeflüssigkeit mit der Normallösung eine dreifache Controle, je nachdem man von drei verschiedenen Seiten durch die Flüssigkeit blickt.

Auflösen.

Das Digerieren des Probiergut mit Säuren kann in jedem

beliebigen passenden Gefässe, einem Glaskolben, Becherglase mit aufgelegtem Uhrglase &c. geschehen, nur darf kein Stossen und Verspritzen dabei möglich sein. Die Salpetersäure &c. muss nach und nach zugegeben werden. Die Zeit, welche hierzu nöthig ist, kann sehr verschieden sein. Die Zersetzung eines Blicksilbers [1]), Abstrichs &c. mit Salpetersäure ist in kurzer Zeit beendigt; dagegen ist bei Untersuchungen von schwer zersetzbaren Schlacken, bei denen man stets concentrierte Salzsäure oder Königswasser anwenden wird, oft eine 2—3mal 24 Stunden anhaltende Digerierwärme erforderlich. Dabei muss man öfters mit einem Glasstabe umrühren, weil viele Schlacken sich rasch unter Wärmeentwicklung zersetzen, eine dicke Gallerte bilden und eine Kruste auf dem Boden des Glases absetzen. Sub-, Singulo- und Bisilicatschlacken zersetzen sich meist leicht, höher silicierte widerstehen der völligen Zersetzung durch Königswasser und dann ist ein vorgängiges aufschliessendes Glühen oder Schmelzen mit Pottasche oder calcinierter Soda, oder besser einem Gemisch von beiden (pag. 96) erforderlich, ganz in der Art, wie es bei der nassen Kupferprobe pag. 219 angegeben wurde. Auch hier ist es unschädlich, wenn etwas von der Tiegelmasse anhaftend geblieben ist.

Die Aufschliessung der Schlacken durch Säure ist vollständig geschehen, wenn man beim Umrühren mit einem Glasstabe kein Knirschen mehr wahrnimmt.

Nachdem heisses Wasser zu der aufgeschlossenen Probe gefügt worden, sammelt man den Rückstand auf einem Filter, süsst denselben gut aus, ohne zu stark zu verdünnen, und fällt nöthigenfalls das Kupfer aus der Lösung durch Schwefelwasserstoffgas, wenn nämlich im Probiergute ein merklicher Thonerde- und Eisengehalt vorhanden ist, deren schleimige Niederschläge nach dem unmittelbaren Fällen mit Ammoniak stets Kupfer zurückhalten. Dieses Ausfällen des Kupfers hat noch den Vorzug, dass bei der nicht eintretenden Fällung von Kobalt und Nickel

---

[1]) Bei Blicksilber kann man nach dem Auflösen in Salpetersäure das Silber mit Kochsalz fällen, das Chlorsilber abfiltrieren, aussüssen und nun der Lösung erst Ätzammoniak zusetzen.

deren färbende Einflüsse bei etwaigem Vorhandensein beseitigt werden. Da das Schwefelkupfer zu seiner Auflösung nur weniger Tropfen Salpetersäure bedarf, so entsteht bei demnächstiger Behandlung der Lösung mit Ammoniak nur eine geringe Menge Salmiak und das specifische Gewicht der gefärbten Flüssigkeit variiert sehr wenig von dem des Wassers und der Normallösung. Mit der Vergrösserung des specifischen Gewichtes der Probelösung wird ihr Volum erheblich vermehrt und dasselbe deshalb bei unmittelbarer Fällung mit Ammoniak zu gross gemessen. Ist die Fällung mit Schwefelwasserstoffgas während 4—6 Stunden beendigt, so filtriert man das Schwefelkupfer ab, süsst dasselbe mit Schwefelwasserstoff enthaltendem kalten Wasser gut aus, trocknet das Filter, glüht dasselbe in einem Porzellantiegel, erwärmt das gebildete Kupferoxyd mit einigen Tropfen Salpetersäure oder Königswasser, übersättigt mit Ammoniak, filtriert und wäscht bis zum Verschwinden der blauen Farbe aus.

Weniger zeitraubend ist ein Ausfällen des Kupfers mittelst Eisenstäben (pag. 217) aus einer mit Schwefelsäure eingedampften Lösung und Auflösung des Kupfers in Salpetersäure [1]). Wird das Kupfer nicht vorher ausgefällt, so können Fehler bis zu einigen 30 Procent und mehr am Kupfergehalte entstehen. Durch wiederholtes Auflösen des Eisenniederschlages und Fällen mit Ammoniak lässt sich nicht alles Kupfer ausziehen.

Bei Untersuchungen von **Bleiglätte** kann man wohl das Auflösen in Salpetersäure umgehen. Man kann aus ihr das Kupferoxyd sogleich mit Ätzammoniak ausziehen; doch muss man dann Glätte und Ammoniak bei sehr fleissigem Umrühren wenigstens 24 Stunden auf einander einwirken lassen und ausserdem muss die Glätte sehr fein aufgerieben sein.

Vergleichung der Probeflüssigkeit mit der Normalflüssigkeit.

Die durch die Probe erhaltene ammoniakalische Lösung wird nun gut umgerührt, damit sie völlig gleichförmig sich mit dem letzten Aussüsswasser mengt, dann, ganz oder auch nur theilweise in ein reines Probeglas gegeben und mit den in gleich geformten, auf einem Bogen weissen Papier stehenden, Gläsern befindlichen Musterflüssigkeiten verglichen. Sollte sie

1) Kerl in berg- und hüttenm. Ztg. 1855, p. 34.

keiner derselben in der Intensität ihrer Färbung entsprechen, so wird die gesammte Flüssigkeit etwas mit Wasser verdünnt, bis dieses der Fall geworden ist. Hierauf wird ihr Volum in den nach Unzen graduierten Gefässen gemessen und notiert. Zur Controle kann man die Verdünnung noch weiter treiben, bis die Färbung der Probe der nächst schwächer gefärbten Musterflüssigkeit entspricht und dann von neuem das vergrösserte Volum messen. Dieses könnte vielleicht noch einmal wiederholt werden, wird aber immer unsicherer. Die Berechnung des Kupfergehalts aus der gefundenen Intensität und dem Volum bietet dann keine weitere Schwierigkeit dar.

Angenommen, die Probeflüssigkeit stimmt mit der Normallösung von 4 Loth Kupfer pro Unze Wasser und ihre Menge beträgt 5 Unzen, so ist der Kupfergehalt im Centner Probiergut 5.4 = 20 Loth. Diese Flüssigkeit weiter verdünnt, bis sie der Normallösung mit 3 Loth Kupfer gleicht, muss man 6⅔ Unzen messen, wenn der gefundene Gehalt von 20 Loth bestätigt werden soll.

Nach Heine's Erfahrungen beträgt bei der beschriebenen Vergleichung und Messung der mögliche Beobachtungsfehler im Maximo bei den stärkeren Normallösungen (bei 16 Loth und darüber) ¾—1 Loth, bei den schwächeren kaum ½ Loth Kupfer. In einem Centner Probiergut kann man noch 1 Loth Kupfer = 0,03 Procent sicher bestimmen.

Le Play [1]) ermittelte in feingepulverten und sorgfältig geschlämmten Kupferschlacken den Kupfergehalt in 1 Gramm bei den ärmsten Schlacken auf ½ Milligramm und bei den reichsten Schlacken auf 1 Milligramm unter Anwendung von 26 Musterflüssigkeiten mit verschiedenem Kupfergehalt in cylindrischen Gläsern. Die Vergleichung der Farben in runden Gefässen ist unsicherer, als in oblongen, da in ersteren das Licht zerstreut und Schatten hervorgerufen wird.

Ist in einem Körper so wenig Kupfer enthalten, dass die

---

[1]) Le Play, Beschreibung der Hüttenprocesse, welche in Wales zur Darstellung des Kupfers angewendet werden. Deutsch von Hartmann. 1851.

Flüssigkeit der am schwächsten gefärbten Musterflüssigkeit an Intensität der Farbe nicht gleich kommt, so müsste man sich durch Eindampfen, bis dieses der Fall wird, zu helfen suchen. Man vermeidet aber gern ein Eindampfen, einmal des Zeitverlustes wegen, dann auch, weil dadurch leicht andere Abfällungen, kohlensaure Kalkerde &c. entstehen und weil, wenn es zu lange fortgesetzt werden muss, sich leicht so viel Ammoniak verflüchtigen kann, dass ein neuer Zusatz desselben nöthig wird.

Grenzen der Probe.

Diese Probiermethode findet bei einem steigenden Kupfergehalte des Probierguts leicht die Grenze ihrer Genauigkeit, weil bei stark kupferhaltigen und demnach stark blau gefärbten Flüssigkeiten die Beobachtungsfehler bald mehrere Lothe betragen. Sich dann durch starke Verdünnungen helfen zu wollen, liefert auch keine genaueren Resultate, weil ein kleiner Beobachtungsfehler bei der Intensitätsbestimmung sich durch die grössere Anzahl der Unzen bei Berechnung des Gehaltes um so mehr vervielfältigt.

Störende Agentien.

Ist Nickel im Probiergute enthalten, so kann die Probe in der angegebenen Art nicht ausgeführt werden, weil durch die Säuren der Nickelgehalt ausgezogen wird und sich dieser ebenfalls mit blauer Farbe in Ätzammoniak löst. Durch einen starken Mangan-, Kobalt- oder Chromgehalt könnte die Probe auch unsicher werden, indem sie den Ton der blauen Färbung schmutzig machen. Chrom steht durch ein leichtes Aufkochen der ammoniakalischen Flüssigkeit vollständig zu entfernen, nicht so Kobalt. Ein Vanadin- oder Molybdängehalt schadet nicht.

Ist Nickel oder viel Kobalt und Mangan im Probiergute enthalten, so muss die durch Säuren gewonnene und abfiltrierte, jedoch weiter nicht verdünnte Flüssigkeit zuerst durch metallisches Eisen zersetzt werden. Was sich durch das Eisen abfällt, wird auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgesüsst und dann sammt dem Filter in etwas verdünnte Salpetersäure gebracht. Nach dem Auflösen des Kupfers wird diese Lösung durch Ätzammoniak übersättigt und dann wie oben verfahren. Bei grösserem Kupfergehalte wird das Verfahren der Schwedischen Kupferprobe zu der Gehaltsbestimmung benutzt.

Auch kann die Ausfällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoffgas geschehen.

Le Play beseitigt den schädlichen Einfluss eines Mangan-, Nickel- und Kobaltgehaltes dadurch, dass er die grüne oder violette ammoniakalische Lösung mehrere Wochen lang unverschlossen in einem mässig erwärmten Trockenofen stehen lässt, wobei sich allmählig einige verschieden gefärbte, gallertähnliche Flocken absetzen und die Flüssigkeit nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak rein blau wird.

Nach Jacquelain und von Hubert macht man Nickel und Kobalt auf einfache Weise dadurch völlig unschädlich, dass man zur Lösung der Probesubstanz allmählig so viel weissen gepulverten Marmor bringt, bis das Aufbrausen aufhört und dann das Ganze auf dem Sandbade erwärmt, wodurch alles Kupfer vollständig als kohlensaures Salz gefällt wird, während Nickel und Kobalt aufgelöst bleiben. Man filtriert, wäscht aus, löst den Rückstand in Salpetersäure und behandelt die Lösung in bekannter Weise mit Ammoniak. Durch Zusatz von kohlensaurem Kali zur ammoniakalischen Flüssigkeit scheidet sich in der Wärme alles Mangan ab, während das Kupfer im Überschuss des Ammoniaks gelöst bleibt und durch Filtrieren vom Manganniederschlag getrennt werden kann. Das Mangan muss als Oxyd in der ursprünglichen Lösung vorhanden gewesen sein, damit die Fällung durch kohlensaures Kali vollständig geschehe.

Ob Nickel oder Kobalt vorhanden ist, davon überzeugt man sich, wenn man eine durch das gewöhnliche Probierverfahren erhaltene blaue ammoniakalische Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure etwas übersättigt, dann das Kupfer vollständig durch Eisen ausfällt, die zurückbleibende Lösung abfiltriert, nöthigenfalls etwas eindampft und nun mit Ammoniak übersättigt. Bleibt die Flüssigkeit dann ungefärbt, so ist keines der beiden Metalle vorhanden, eine blaue Färbung lässt auf Nickel, eine rothe auf Kobalt schliessen.

Veränderlichkeit der Musterflüssigkeiten.

Bisweilen nehmen die Normallösungen, welche frisch bereitet lasurblau erscheinen, einen grünlichen Farbenton an, wodurch die Vergleichung erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht wird. Salpetersaures Kupferoxyd ruft durch Ammoniak reines Lasur-

blau, schwefelsaures Kupferoxyd lilla Färbung und Kupferchlorid grünliche Farben hervor. Man vermeidet deshalb beim Auflösen Schwefelsäure und Salzsäure möglichst. Aber dennoch kann eine Probeflüssigkeit zuweilen, z. B. bei einigem Stehen an der Luft, oder bei langsamer Filtration, ins Grüne fallen, in welchem Falle man die Farbe mit einigen Tropfen Salpetersäure zerstört und von Neuem Ammoniak zusetzt. Zuweilen verschwindet aber auch die grünliche Farbe beim Stehen der Lösung in einem bedeckten Gefässe an der Luft oder durch Zusatz von einigen Tropfen rothem Kobaltoxydammoniak.

Nach Müller [1]) steht die Färbung auch im engsten Zusammenhange mit der verbrauchten Ammoniakmenge und führt es deshalb zu einer grösseren Genauigkeit der Probe, wenn man sich einer titrierten Ammoniaklösung bedient und anmerkt, wie viel Volum Ammoniakflüssigkeit nach Neutralisation der rückständigen freien Säure zur Auflösung des Kupfers verbraucht sind. Die Lösung erscheint intensiver, wenn sie vor einer grauen Wand, als wenn sie vor einer weissen betrachtet wird. Eine grünlichblaue Färbung macht sich um so bemerklicher, je grösser der Ammoniaküberschuss ist oder je mehr Ammoniaksalze in der Lösung sind.

2. Jacquelain's [2]) und von Hubert's [3]) colorimetrische Proben.

Verfahren.

Heine's Methode eignet sich aus den angegebenen Gründen nur zur Bestimmung geringer Kupfergehalte. Jacquelain hat dieselbe auf die Untersuchung jeder kupferhaltigen Substanz aus-

---

[1]) Bergwerksfreund XVIII., 118; XIX., 8.

[2]) Dingl., polyt. Journ. CXII 38. — Erdm, Journ. f. pr. Chem. XLVI., 174. — Bergwerksfreund XI., 300.

[3]) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanst. 1850, Nr. 3, p. 415, 562. — Berg- u. hüttenm. Ztg. 1849, p 667; 1851, p. 804. — Bergwerksfreund XIII., 81; XV., 142; XVII, 405. — A. v. Hubert, Anleitung durch Colorimetrie den Kupfergehalt von Erzen und Hüttenproducten schnell und genau zu ermitteln. Mit 1 Kupfertafel. Wien, Carl Gerold und Sohn. 1852.

gedehnt, und durch von Hubert ist dieses Verfahren weiter ausgebildet worden. Man bereitet nach demselben eine Lösung irgend einer genau abgewogenen kupferhaltigen Substanz, versetzt diese mit Ammoniak im Überschuss, misst die ammoniakalische Lösung (Probelösung) auf ein bestimmtes Volumen und verdünnt einen kleinen, ebenfalls abgemessenen Theil der gemessenen Lösung so lange mit Wasser, bis ihre blaue Farbe gleiche Intensität mit der blauen Farbe einer andern, gleichfalls kupferhaltigen und ammoniakalischen Lösung (Normallösung) zeigt, deren Kupfergehalt ein für allemal bekannt ist. Es lässt sich dann aus der Menge des zugegebenen Wassers, um die blauen Farbenintensitäten beider Flüssigkeiten einander gleich zu bringen, der Kupfergehalt der zu untersuchenden Substanz durch Rechnung ermitteln.

Normallösung. Die Normallösung wird bereitet durch Auflösen von 0,5 Gramm chemisch reinem Kupfer in schwacher Salpetersäure, Zugabe von Ammoniak im Überschuss und Verdünnung mit destilliertem Wasser, bis das Ganze bei 12° C. 1 Liter = 1000 Cubiccentimeter beträgt. Die Lösung wird filtriert und in einer mit eingeriebenem Glasstöpsel versehenen Flasche aufbewahrt.

Probeflüssigkeit. Zur Bereitung der Probeflüssigkeit bringt man bei Substanzen, deren Kupfergehalt 1,5 bis zu den höchsten Procenten beträgt, 2 Gramm und bei ärmeren Substanzen 5 Gramm unter den bei der Heineschen Probe angegebenen Vorsichtsmassregeln (pag. 225) in eine ammoniakalische Lösung, welche man bei einem Kupfergehalte über 5 Procent auf 200 Cubiccentimeter, bei 2—5 Procent Kupfergehalt auf 150 C.C., und bei 2 Procent und darunter auf 100 und nach Bedarf auch auf etwa 90, 80, 60, 50 C.C. misst, je nach der Intensität der Flüssigkeit. Nur bei äusserst geringen Kupfermengen wird man die Probeflüssigkeit auf ein geringeres Volumen abdampfen, um noch die colorimetrische Probe mit Schärfe vornehmen zu können.

Vergleichung von Normallösung und Probeflüssigkeit. Die Vergleichung der Farbenintensität der Probeflüssigkeit mit der Normalflüssigkeit geschieht auf zweierlei Art, je nachdem die auf ein bestimmtes Volumen gemessene erstere dunkler oder lichter ist, als letztere, was man sieht, wenn ein kleiner beliebiger Theil von beiden in je eine Glasröhre von 9 Millimeter lichter Weite, 12 Centimeter Länge und gleicher Wandstärke gegossen

und beide Röhren so vor ein Stück weisses Papier gehalten werden, dass sie fest an demselben anliegen, gleiche parallele Lage haben, unter einem Winkel von ungefähr 45° geneigt sind, und directes Licht darauf fällt. Schatten darf nicht auf die Röhren fallen.

a. Die Probeflüssigkeit ist dunkler als die Normallösung. Man bringt mittelst einer Pipette 5 Cubiccentimeter Normallösung in eine unten geschlossene, nicht eingetheilte Glasröhre von 7 Millimeter lichter Weite und 12 Centimeter Länge. Da 1000 C.C. Normallösung 0,5 Gramm Kupfer enthalten, so enthalten 5 Cubiccentimeter genau 0,0025 und das Verhältnis 5:0,0025 drückt ein für allemal den bekannten Kupfergehalt der Normallösung aus.

Es werden nun ebenfalls von der auf ein bestimmtes Volumen gemessenen Probeflüssigkeit 5 Cubiccentimeter in ein Becherglas gebracht und allmählig mit soviel Wasser verdünnt, bis dieselbe gleiche Farbenintensität mit der Normallösung zeigt. Bei der Vergleichung muss sich die Probeflüssigkeit in einer gleichen Röhre, wie die Normalflüssigkeit befinden. Bei reicheren Geschicken erreicht man bei dieser Vergleichung eine grössere Genauigkeit, wenn man die Probeflüssigkeit soweit verdünnt, dass ihre Intensität noch um ein Minimum dunkler als jene Normallösung erscheint, dann behutsam und tropfenweise Wasser zugibt, bis ihre Intensität so wenig als möglich lichter als jene der Normallösung gehalten wird, worauf man den Durchschnitt beider notierten Volumina als den richtigen Halt annimmt. Das Messen der verdünnten Probeflüssigkeit geschieht in Glasröhren, welche bei 9 Millimeter lichter Weite und 50 Centimeter Länge von ihrem unteren geschlossenen Ende bis zum angebrachten kreisförmigen, mit O bezeichneten Striche genau 5 Cubiccentimeter fassen und von O nach aufwärts in 28 Cubiccentimeter und deren Zehntel eingetheilt sind.

Hätte man z. B. 2 Gramm Probesubstanz eingewogen, die Probeflüssigkeit auf 200 Cubiccentimeter gemessen und 5 Cubiccentimeter derselben bis auf 8,2 Cubiccentimeter verdünnt, um gleiche Intensitäten zwischen Normal- und Probeflüssigkeit zu

erhalten, so ergibt sich daraus der procentische Kupfergehalt X nach folgendem Kettensatze:

X	100 Gramm.
2	200 C.C. Probeflüssigkeit.
5	8,2 C.C. verdünnte Probe- oder Normallösung.
5	0,0025 Gramm Kupfergehalt.

$X = 8,2$ Procent Kupfer.

b. Die Probeflüssigkeit ist heller als die Normallösung. In diesem Falle verdünnt man 5 Cubiccent. der Normallösung, bis ihre Intensität gleich jener der auf ein bestimmtes Volumen gemessenen Probelösung ist, wobei man sich zur Vergleichung grösserer Röhren von 9 Millimeter lichter Weite bedient.

Hat man z. B. 2 Gramm Probesubstanz abgewogen, davon 150 Cubiccent. Probeflüssigkeit erhalten und zur Erlangung gleicher Intensitäten 5 Cubiccent. Normallösung auf 8,4 Cubiccent. verdünnt, so beträgt der Kupfergehalt X nach dem nachstehenden Kettensatze 2,205 Procent.

X	100 Gramm.
2	150 Cubiccent. Probelösung.
8,4	5 Cubiccent. Normallösung.
5	0,0025 Gramm Kupfer.
16,8	37,500 = 2,205 Procent.

Beurtheilung dieser Probe.

Diese Probe eignet sich für alle kupferhaltigen Substanzen, da Nickel, Kobalt und Mangan, welche auf das Resultat ungünstig einwirken würden, ohne besondere Schwierigkeiten zu entfernen sind (pag. 230). Dieselbe ist leicht, auch von in analytischen Arbeiten weniger Geübten zu erlernen, in einigen Stunden auszuführen und weit weniger kostspielig, als die trockene Probe. Es lässt sich durch dieselbe ein Kupfergehalt von 2—1 Zehntel Procent noch mit Schärfe bestimmen.

Heine [1]) zieht indessen, wenn es auf die Ermittelung eines geringen Kupfergehaltes ankommt, sein Verfahren vor, indem man

---

[1]) Bergwerksfreund XVII., 405.

nach demselben noch 1 Loth Kupfer im Centner = 0,03 Procent bestimmen kann und geringeren Fehlern ausgesetzt ist. Während bei Schlackenproben mit 9—18 Loth Kupfergehalt im Centner bei der Heineschen Methode Irrthümer von $\frac{1}{2}$ Loth nicht zu umgehen sind, so treten nach von Huberts Verfahren Schwankungen von mehr als 1 Loth ein. Letzterer arbeitet mit einer zu intensiv gefärbten Normalflüssigkeit, welche einer Lösung von über 14 Loth Kupfer auf 1 Unze Wasser entspricht, während Heine nur bis zu 4 Loth geht. Man verfährt sicherer, wenn man die Flüssigkeiten verdünnt und stärkere Schichten derselben vergleich, also die Nüancen künstlich tiefer macht, als wenn man geringe Mengen stärkerer Flüssigkeiten misst und sie dadurch künstlich lichter macht, dass man sie in dünneren Lagen und namentlich in Röhren misst, wo das Licht zerstreut und Schatten hervorgerufen wird. Die Vergleichung in oblongen Gläsern ist deshalb der in Röhren vorzuziehen.

Bei einer Vergleichung der v. Hubertschen Probe mit der Oberharzer (pag. 217) ergibt sich, dass, wie v. Huberts Versuche [1]) selbst dargethan haben, beide für nicht zu kupferarme Substanzen (bis 0,5 Procent) gleich genaue Resultate gaben. Die Oberharzer Probe lässt eine directe Bestimmung des Kupfers zu, erfordert weniger Geräthschaften, ist ebenfalls sehr einfach und in kurzer Zeit auszuführen. Da verschiedene Individuen gegen die Farben verschieden empfänglich sind, die blaue Farbe des Kupferoxydammoniaks in Folge noch unbekannter Umstände sich zuweilen mehr oder weniger ins Grünliche neigt und deshalb die Beobachtung erschwert, so dürften im Allgemeinen den colorimetrischen Methoden diejenigen Proben wegen grösserer Sicherheit, wenn auch nicht wegen grösserer Genauigkeit, vorzuziehen sein, bei denen eine Bestimmung des Kupfers durchs Gewicht möglich ist, und dies ist bei der Oberharzer Probe bis auf 2 Procent der Fall. Bei geringeren Gehalten muss die colorimetrische Probe zu Hülfe genommen werden. Es steht noch nicht fest, dass bei höheren Kupfergehalten das Princip der

---

[1]) Österr. Zeitschr. 1854, Nr. 29. — Berg- und hüttenm. Zeitung 1855, Nr. 5.

Colorimetrie ein richtiges ist, dass nämlich die Farbenintensität einfach dem färbenden Mittel proportional ist.

Da kupferarme, ammoniakalische Lösungen häufig einen Stich ins Grünliche zeigen, so bereitet v. Hubert für solche eine Normallösung durch Auflösen von 0,1 Gramm Kupfer und Verdünnen bis zu 1 Liter Flüssigkeit.

3. A. Müllers [1]) Probe mit dem Complementair-Colorimeter.

Wesen dieser Probe.

Müller hat die Unsicherheiten der Farbenvergleichung, welche durch unmittelbare Beschauung entstehen, durch ein neues Colorimeter zu beseitigen gesucht, welches sich auf die Neutralisation der zu messenden Farbe durch ihre Complementairfarbe stützt. Für kupferhaltige ammoniakalische Flüssigkeiten eignet sich je nach deren Beschaffenheit ein mehr oder weniger röthliches Gelb.

Das Verfahren, über dessen detaillierte Ausführung auf die Müllerschen Publicationen verwiesen werden muss, besteht im Wesentlichen darin, unter Abhaltung des seitlichein fallenden Lichtes für eine verdünnte ammoniakalische Lösung von bekanntem Kupfergehalt die Höhe der Flüssigkeitssäule nach Millimetern zu suchen, bei welcher mit einer über die Flüssigkeit gebrachten complementair gefärbten Glasplatte der Neutralitätspunct, d. h. weisses Licht hervortritt. Für jede mit derselben Glasplatte angestelle Prüfung einer Probeflüssigkeit ergibt sich der Gehalt an färbendem Stoff durch umgekehrte Proportionalität der wirksamen Flüssigkeitssäulen. Wird noch das Volumen der Probeflüssigkeit, was direct mit grosser Schärfe im Apparate selbst geschieht, gemessen, so hat man alle Daten zur Berechnung des Kupfergehaltes in der Probesubstanz, nachdem die nöthigen Correcturen, constant für jedes Instrument, in Rücksicht gezogen worden.

---

[1]) Das Complementair-Colorimeter von Dr. Alex. Müller. Mit 1 Lithogr. Chemnitz 1854. — Erdmanns Journ. f. pr. Chem. LX., 474. — Bergwerksfreund XVII., 406; XVIII., 18, 101, 117; XIX., 1.

Wie die Versuche von Heine [1]) und auch im metallurgischen Laboratorium zu Clausthal [2]) vorgenommene Untersuchungen dargethan haben, lassen sich mittelst dieses Colorimeters grössere und geringere Kupfermengen schnell mit grosser Schärfe bestimmen.

§. 53. Titrier-, massanalytische oder volumetrische Kupferproben.

Von dem Zwecke der titrierten Proben überhaupt war pag. 157 die Rede. Zur Bestimmung des Kupfers sind Titriermethoden vorgeschlagen von E. de Haen [3]), Liesbing [4]), C. Mohr [5]), Pelouze [6]), Streng [7]) und Schwarz [8]). Für dokimastische Zwecke empfehlen sich unter gewissen Umständen die Methoden von Pelouze und Schwarz, und zwar letztere mit der Modification von F. Mohr.

Verschiedene Methoden.

1. Pelouze's Kupferprobe (Fällungsanalyse) mit Schwefelnatrium.

Dieselbe beruht darauf, dass das Kupfer in seiner blauen ammoniakalischen Lösung vor den meisten andern Metallen (Blei, Zinn, Zink, Cadmium, Eisen, Antimon, Arsen &c.) durch Schwefelnatriumlösung gefällt und die Beendigung der Reaction durch das Verschwinden der blauen Färbung angedeutet wird. Dabei

Wesen der Probe.

---

[1]) Bergwerksfreund XIII, Nr. 2, p. 18.

[2]) Das für das metallurgische Laboratorium zu Clausthal von Hrn. Hugersdorff in Leipzig durch die gütige Vermittelung des Erfinders bezogene Instrumment kostet 20 Thlr. 8 Ggr.

[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, 237. — F. Mohr, Titriermethode 1855, p. 277.

[4]) Erdmanns Journ. f. pr. Chem. LXI., 376.

[5]) Ann. d. Chem. u. Pharm. XCII., 97.

[6]) Erdmanns Journ. f. pr. Chem. XXXVII, 449; XXXVIII, 407. — Dingl. CII., 40. — Bergwerksfr. X., 404; XI., 38, 129.

[7]) Poggend. Ann. XCII., 66. — Bergwerksfr. XVII., 603.

[8]) Dessen prakt. Anleitung zu Massanalysen 1853, p. 123. — F. Mohr, Lehrb. d. chem. Titriermethode 1855, p. 201.

muss jedoch die Kupferlösung auf 65—85° C. erhitzt werden, weil nur dann eine constante Verbindung von 5 Cu S + Cu O entsteht.

Verfahren. Man giesst zu der von 1 Gramm Probesubstanz erhaltenen ammoniakalischen Lösung (pag. 225), nachdem dieselbe in einem Digerier- oder Becherglas auf 65—85° C. erhitzt worden, aus einer Bürette so lange titrierte Schwefelnatriumlösung, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Aus der verbrauchten Schwefelnatriumlösung, wovon 30—32 Cubiccentimeter etwa 1 Gramm Kupfer ausfällen müssen, lässt sich dann der Kupfergehalt der Probe berechnen.

Nickel und Kobalt verhindern die Reaction wegen ihrer färbenden Eigenschaften etwas.

Darstellung von Schwefelnatrium. Behuf Darstellung von Schwefelnatrium erzeugt man sich zuerst Ätznatronlauge. 1 Theil gereinigte krystallisierte Soda des Handels wird in 5 Theilen Wasser gelöst, in einem blanken gusseisernen Kessel zum Sieden gebracht und Kalkbrei (mit Vermeidung aller hölzernen Spatel &c.) in Pausen von einigen Minuten so lange eingetragen, bis eine kleine Menge Lauge nach dem Abfiltrieren mit Schwefelsäure nicht mehr braust. (Den Kalkbrei stellt man dadurch her, dass 1 Theil gebrannter Kalk in einem irdenen Gefässe auf einmal mit soviel Wasser übergossen wird, dass dasselbe einige Zoll hoch über dem Kalke steht.)

Man kocht etwa noch ¼ Stunde, lässt sich den Kalk in dem vom Feuer abgehobenen und mit einem blanken Deckel versehenen Kessel etwa 6 Stunden absetzen, zieht die Lauge mittelst eines Hebers in Flaschen ab, die mit in Wachs gesottenen Korken sogleich gut geschlossen werden. Man rührt noch einmal den Bodensatz mit Wasser an, lässt einige Zeit aufsieden, dann absetzen und zieht ab. Die Lauge wird sodann in dem gereinigten Kessel bis zu einem specifischen Gewichte von 1,16 eingedampft. Nachdem sie in dem bedeckten Kessel kühl geworden, wird sie in Flaschen abgezogen, welche mit in Wachs gesottenen, noch warm eingesetzten Stöpseln versehen sind. In diese passen 2 Röhren luftdicht ein, eine unten mit einem Quetschhahn (Taf. IV. Fig. 93, 94) versehene Heberröhre und eine gewöhnliche Chlor-

calciumröhre, in welche lose ein Baumwollenpfropf eingeschoben und darauf eine Mischung von Glaubersalz und Ätzkalk behuf Absorption der zudringenden Kohlensäure gebracht ist. Man stösst krystallisiertes Glaubersalz und gebrannten Kalk etwa zu gleichen Volumtheilen zusammen, lässt sie vollständig ausquellen und trocknet das Gemenge, welches mit grosser Begierde Kohlensäure absorbiert, auf freiem Feuer. Beim Öffnen des Quetschhahns läuft Flüssigkeit aus.

In die Ätznatronlauge leitet man so lange gewaschenes Schwefelwasserstoffgas ein, bis eine Probe der Flüssigkeit mit schwefelsaurer Magnesialösung versetzt sich nicht mehr trübt. Man erhält alsdann die passende Schwefelnatriumlösung.

Damit beim Eingiessen der titrierten Flüssigkeit in die Bürette keine Blasen und kein Schaum entstehen, giesst man erstere zuvor in einen kleinen, seitlich gebogenen Trichter, so dass die Flüssigkeit an den Wänden der Tropfröhre hinabläuft. Man füllt letztere, die in einem Stative (Taf. IV. Fig. 93) senkrecht gestellt ist, bis über den Nullpunct mit Flüssigkeit, öffnet dann rasch den Quetschhahn, damit alle Luft herausgetrieben werde, und lässt die Flüssigkeit so weit sinken, bis der untere Rand des concaven Bogens, der Meniscus, genau den Nullstrich berührt. Nach dem Versuche nimmt man beim Ablesen wieder den untersten Punct des Bogens zum Anhalten.

Statt der Quetschhahnbürette kann man sich auch der Gay-Lussacschen Bürette, einer calibrierten Glasröhre mit angelöthetem Ausgussrohr, oder einer Modification derselben von Mohr (Taf. IV. Fig. 95) bedienen. Statt des angelötheten Ausgussrohres kann letzteres mit der calibrierten Röhre durch eine Kautschukröhre oder durch einen Kork verbunden sein.

Beurtheilung der Probe.

Diese durch ihre Schnelligkeit sich empfehlende Probe eignet sich nur für mehr oder weniger reines Kupfer und dessen Legierungen; bei zusammengesetzteren Substanzen, Erzen, Hüttenproducten &c. tritt das Reactionsende nicht deutlich hervor, indem bräunliche oder grünliche Farbennüancen entstehen, welche die blaue Farbe verdecken. Ein Übelstand ist noch die allmählige Veränderung der Schwefelnatriumlösung bei Luftzutritt, so dass dieselbe öfters titriert werden muss.

2. Schwarz' Methode mit der Modification von F. Mohr.

Verfahren. Man löst 0,634 Gramm Probesubstanz in Wasser oder Säuren auf, bringt die Lösung in eine Kochflasche, stumpft die überschüssige Säure mit Soda ab, setzt eine kleine Menge neutrales weinsaures Kali und Ätzkali oder Ätznatron zu, bis Alles zu einer tiefblauen Flüssigkeit gelöst ist. Geschieht dies nicht sogleich, so setzt man noch etwas weinsaures Kali nach. Zu der auf 40—50° R. erwärmten Lösung gibt man reinen Stärke- oder Honigzucker, oder reinen weissen Honig unter öfterem Schütteln, wodurch sich das Kupferoxyd allmählig reduciert und zuletzt ein brennend rother Niederschlag von Kupferoxydul entsteht, wobei die Flüssigkeit eine gelbliche Färbung annimmt. Bei zu starkem Kochen wird der Niederschlag braunroth. Die verdünnte Flüssigkeit wird auf ein Filter gebracht, der Niederschlag mit heissem Wasser gut ausgesüsst, derselbe nebst Filter in eine weithalsige Flasche gethan und eine gute Menge Kochsalz und dann Salzsäure hinzugefügt, worauf sich das Kupferoxydul zu farblosem Kupferchlorür löst unter Bildung eines leichtlöslichen Doppelsalzes mit dem Chlornatrium. Zu der noch mit dem Filter vermengten Lösung giesst man aus einer Gay-Lussacschen Bürette titrierte Chamäleonlösung (siehe Marguerite's Eisenprobe §. 58 B.) unter beständigem Umschütteln, bis deren Rosafarbe, die durch Oxydation des Kupferoxyduls verschwindet, wieder hervortritt. Die Chamäleonlösung ist so titriert worden, dass 100 Cubiccentim. 0,56 Gramm Eisen entsprechen. Die verbrauchten Cubiccentim. geben dann das Kupfer in Procenten an.

Die Berechnung gründet sich darauf, dass 1 Atom Kupferoxydul, Cu^2O, 1 Atom Sauerstoff aus dem Chamäleon zur Bildung von Kupferoxyd aufnimmt; 2 Atom Eisenoxydul, welche 2 Atom Eisen enthalten, nehmen zur Bildung von Eisenoxyd ebenfalls 1 Atom Sauerstoff auf, folglich entspricht 1 Atom Eisen 1 Atom Kupfer oder 28 Eisen 31, 68 Kupfer, so dass sich aus dem Eisengehalt, den die titrierte Chamäleonlösung angibt, der Kupfergehalt berechnen lässt.

Diese Methode gibt genaue Resultate und ist nur wegen des Filtrierens etwas umständlich.

§. 54. Sonstige Kupferproben.

Es sind noch Kupferproben vorgeschlagen von Levol, Byer und Robert, sowie von Rivot.

Levol's Probe.

1. Levol[1]) behandelt eine ammoniakalische Kupferoxydlösung bei Abschluss von Luft mit einem gewogenen Kupferstreifen, durch welchen das Kupferoxyd in Oxydul übergeführt wird. Aus dem Verlust, den das Kupferblech erleidet, lässt sich der Kupfergehalt berechnen. Diese Probe ist zwar genau, wenn keine anderen Substanzen anwesend sind, welche das Kupfer oxydieren, allein sie erfordert mehrere Tage Zeit und die Kupferbestimmung geschieht durch eine Differenz, was immer mislicher ist, als eine directe Bestimmung.

Runge's Probe.

Eine ähnliche Probe, wobei man aber statt einer ammoniakalischen eine salzsaure Lösung anwendet, ist von Runge[2]) angegeben worden.

Robert's und Byer's Methode.

2. Robert und Byer schlagen das Kupfer aus seiner Lösung durch einen einfachen galvanischen Apparat auf ein gegewogenes Kupferblech nieder, dessen Mehrgewicht dann den Kupfergehalt ergibt. Die Operation dauert 10—12 Stunden und es dürfen keine anderen, ebenfalls präcipitierbaren Metalle vorhanden sein.

Rivot's Probe.

3. Rivot[3]) fällt das als Oxydul in Lösung gebrachte Kupfer als Schwefelcyankupfer $Cu^2 Cy^2 S$, und berechnet aus dessen Gewicht den Kupfergehalt direct oder nachdem dasselbe durch Glühen mit Schwefel in einem bedeckten Porzellantiegel bei Rothglühhitze in $Cu^2 S$ verwandelt worden.

Diese Methode ist zwar genau und allgemein anwendbar, allein sie erfordert vollständige Bekanntschaft mit den analytischen Operationen und die Beachtung einer Menge kleiner Vorsichtsmassregeln, so dass sie sich von einem analytischen Verfahren nicht unterscheidet.

---

1) Bergwerksfreund V., 412.

2) Dingler's polyt. Journ. LXXIV., 232. — Poggendorf's Ann. XLVII., 618.

3) Annales des mines 1854, Tom VI., p. 422

Beim Fällen mit Schwefelwasserstoff erhaltenes Schwefelkupfer geht nach dem Trocknen beim Glühen mit Schwefel in Cu^2S über, woraus sich der Kupfergehalt berechnen lässt.

II. Proben für kupferärmere Substanzen.

§. 55. Colorimetrische Kupferprobe.

Allgemeines.

Für kupferärmere Substanzen (Schlacken, Frischblei, Werkblei &c.) eignet sich ganz besonders die Heinesche Methode (pag. 223), indem sich nach derselben geringere Kupfermengen (0,03 Procent) mit grösserer Sicherheit bestimmen lassen, als nach den colorimetrischen Methoden von Jaquelain und von Hubert (0,1 Procent). Mittelst des Müllerschen Complementaircolorimeters lässt sich bei 5 Cubiccentimeter Lösung noch ein Kupfergehalt von 0,05 Procent bestimmen; das Heinesche Verfahren erfordert aber weniger complicierte und kostspielige Apparate.

Kupferschiefer müssen vor der Behandlung mit Säuren geglüht werden.

Dritter Abschnitt.

Proben auf Eisen.

§. 56. Allgemeines.

Zweck der Proben.

Die hier in Rücksicht kommenden Proben bezwecken entweder die Ermittelung des aus Eisensteinen oder einer Eisensteinsbeschickung darstellbaren Roheisengehaltes auf trockenem Wege, oder die genauere Bestimmung des Eisengehaltes auf nassem Wege, oder die Untersuchungen des Schmelzverhaltens der Eisensteine oder einer Beschickung.

§. 57. Dokimastische Untersuchung derjenigen Eisenerze (Eisensteine), welche der Hüttenmann benutzt, auf den aus ihnen darstellbaren Roheisengehalt.

Eisenerze.

Von den in der Natur vorkommenden eisenhaltenden Mineralien betrachtet der Hüttenmann als Eisenerze oder Eisensteine:

a. die Magneteisensteine, Fe^2O^3, FeO mit 72,4 Procent Fe und 76—78 Procent Roheisen liefernd;

b. Eisenglanz und Rotheisensteine in allen ihren mineralogischen Unterabtheilungen, Fe^2O^3 mit 70 Procent Fe und bis 74 Procent Roheisen gebend;

c. die verschiedenen Braun- und Gelbeisensteine, wohin auch die Raseneisensteine, Bohnerze, Sumpf-, Morast- und Wiesenerze zu rechnen sind, sobald ihr Eisengehalt durch erdige Beimengungen nicht zu niedrig erscheint und ihr Gehalt an Phosphorsäure nicht bedeutend ist (d. h. bis höchstens nur 4 Procent beträgt); Eisenoxydhydrate mit mehr oder weniger kieselsaurem, schwefelsaurem, phosphorsaurem und arsensaurem Eisenoxyd, Thon &c., mit bis 60 Procent Eisengehalt;

d. die Kieseleisensteine (Kieselerde, Wasser, Eisenoxydul oder Eisenoxyd). Sie kommen zwar nicht sehr häufig vor, mitunter aber in solcher Menge, dass sie auf Roheisen verschmolzen werden. Andere Mineralien, als Granat, Pistacit, Chlorit, Grünerde, Amphibol, Pyroxen, Basalte &c. sind zwar niemals allein das Erz zur Roheisengewinnung, doch werden sie mitunter sehr zweckmässig als eisenhaltige Zuschläge verwendet und gehören sie in Bezug auf ihre Untersuchung für uns zu den Kieseleisensteinen;

e. die Spatheisensteine kohlensaures Eisenoxydul, FeO, CO^2, mit wenig kohlensaurer Kalk- und Bittererde, fast immer mit mehreren (2—15) Procenten kohlensauren Manganoxyduls, auch wohl etwas kohlensaurem Zinkoxyde, mit bis 48 Procent Fe;

f. Sphärosiderite (kohlensaures Eisenoxydul mit wenig kohlensaurem Manganoxydul, Bitter- und Kalkerde und starkem, mitunter bis über 50 Proc. steigendem Gehalte von Kieselthon oder

Thonerdesilicat nebst 25—43 Procent Wasser, sowie mit mehr oder weniger Bitumen (Blackband).

Nicht selten haben die Spatheisensteine und Sphärosiderite eine Zersetzung durch Oxydation, eine Auslaugung, namentlich des Mangangehalts, auch wohl eine Veränderung durch Aufnahme von Wasser erlitten.

In Bezug auf die Probierung sind Eisenfrischschlacken, Weissofenschlacken &c. unter die Kieseleisensteine zu rechnen. Die Eisenhohofenschlacken &c. geben bei einer dokimastischen Untersuchung keine brauchbaren Resultate und muss deshalb ihre Untersuchung durch die Analyse oder die colorimetrische Probe geschehen.

Bei weitem nicht aus allen eisenhaltigen, natürlich vorkommenden oder durch die verschiedenen metallurgischen Operationen dargestellten Körpern lässt sich der Eisengehalt derselben dokimastisch bestimmen. In einzelnen Fällen (unter andern z. B. bei den Schlacken der Blei- und Kupferhütten, abgerösteten Bleisteinen &c.) ist zwar ausser bei den wirklichen Eisenerzen eine annähernde dokimastische Bestimmung möglich; auf diese Fälle hier einzugehen und sie zu erörtern, erscheint jedoch unpassend, weil fast für jeden einzelnen Fall besondere Vorbereitungen und Cautelen erforderlich werden. Der Gegenstand ist überhaupt nur von untergeordneter Wichtigkeit und man muss da, wo es auf genauere Bestimmungen ankömmt, doch eine wirkliche Analyse vornehmen.

Die Eisensteinsproben dienen

Zweck der Eisensteinsproben.

1. zur Controle des Hohofenbetriebes. In allen Eisenerzen, welche, wenn sie auf diesen Namen Anspruch machen sollen, ausser von mehr oder weniger geringen Mengen Mangan nur höchstens von Spuren fremder (schwerer) metallischer Körper begleitet sein dürfen, befindet sich das Eisen im oxydierten Zustande und bei der dokimastischen Untersuchung derselben kömmt es daher nur darauf an, dieses Eisen zu reducieren und in ein einziges Eisenkorn zusammenzuschmelzen. Diese Reduction und Schmelzung geschieht im Kohlentiegel, wobei man nicht verhüten kann, dass das ausgeschiedene metallische Eisen mehr oder weniger Kohlenstoff aufnimmt.

Bei den Untersuchungen der Eisensteine auf ihren Eisengehalt ist das Resultat der Probe demnach ein Roheisenkönig mit mehr oder weniger Kohlegehalt, auch wohl mit geringen Beimengungen anderer fremder Bestandtheile, als Mangan, Silicium, Phosphor, Schwefel &c. Man erfährt also nicht den wirklichen Eisengehalt, sondern nur die darstellbare Menge Roheisen. Sollten geringe Mengen Zink und Blei in den Eisenerzen vorhanden sein, so werden diese zwar gleichzeitig mit dem Eisen reduciert, aber ersteres verflüchtigt sich, letzteres zum Theil auch und der etwa von ihm bleibende Rest verbindet sich nicht mit dem Roheisen. Sie haben demnach auf das Resultat der Probe keinen Einfluss.

Auch der Hüttenbetrieb erzeugt aus den Eisensteinen mit sehr wenigen Ausnahmen zunächst nur Roheisen, so dass Probe und Hüttenbetrieb sich gegenseitig controlieren können.

Da der Eisenhohofen nur dann in gutem Gange ist, wenn wirklich eine möglichst vollkommene Reduction stattfindet und da ohne Gefahr für den Ofen auf längere Zeit keine unvollkommene Reduction stattfinden kann, so ist der Gang und das Ausbringen des Hohofens dem Eisenhüttenmanne eine eben so sichere Controle wie die kleine Probe. Das Ausbringen im Grossen pflegt bald ein Unbedeutendes niedriger, bald eben so wenig höher zu sein, als es dem Resultate der kleinen Probe nach sein müsste. In beiden Fällen halten die erzeugten Schlacken eine kleine Menge Eisenoxydul als Silicat zurück.

2. Häufiger als zur Controle des Hohofens dient die Eisensteinsprobe zur Bestimmung des ausbringbaren Roheisengehaltes vor dem Ankaufe oder Verschmelzen der Eisenerze.

Aus der physikalischen Beschaffenheit des Roheinenkorns der kleinen Probe auf die Güte des im Grossen ausbringbaren Roheisens zu schliessen, ist nicht immer zulässig, weil je nach der Temperatur bei der dokimastischen Probe und den bei ihr angewendeten Flussmitteln aus demselben Eisensteine sowohl ein graues zähes, als ein weisses sprödes Korn erfolgen kann.

Anstellung der Probe.

Das Mechanische bei Anstellung der dokimastischen Probe bleibt sich für alle Eisensteine gleich,

Bei Probierung der chemisch gebundenes Wasser oder Kohlensäure haltenden Eisensteine kann man zur Vermeidung eines Aufblähens im Tiegel dieselben zuvor (unter der Muffel) einer dunklen Rothgluth aussetzen, bis diese Bestandtheile entfernt sind. Es wird zu diesem Zwecke auch wohl eine etwas grössere Quantität geglüht, der Verlust bemerkt und nun zu jeder Probe im Verhältnis weniger eingewogen.

Unumgänglich nothwendig ist dieses vergängige Glühen jedoch nicht und wird es deshalb häufig unterlassen, zumal man eine etwaige Störung durch ein späteres Aufblähen im Tiegel ebenfalls vermeidet, wenn man Sorge trägt, dass anfänglich beim Schmelzen der Probe die Temperatur nur langsam bis zu der erforderlichen Höhe steigt. Ausserdem vermeidet man beim Unterlassen des vorgängigen Glühens jeden dabei leicht eintretenden kleinen mechanischen Verlust.

Man wiegt zu jeder Probe einen Probiercentner des bei 100° C. getrockneten und sehr fein geriebenen Eisensteins ab und vermengt ihn sehr genau mit dem erforderlichen Flusszusatze. Dieses kann sehr zweckmässig in einer Mengkapsel (Taf. IV. Fig. 97). oder Porzellanschale geschehen, die mit einem schnabelförmigen Ansatze versehen ist, welcher bequem in die obere Öffnung der Tiegelspur gesteckt werden kann. Mit einem kleinen Pinsel wird die Probe sodann in den Kohlentiegel [1]) (Taf. III. Fig. 69) gebracht, etwas darin festgedrückt, zunächst mit einer ganz dünnen Lage von Flussspath überdeckt, dann mit Holzkohlenpulver überschüttet und zuletzt mit einem Kohlendeckel bedeckt, über welchen ein Thondeckel (zu dem man den Fuss einer gebrauchten Eisensteinstute benutzen kann) mit feuerfestem Thone aufgeklebt wird.

Der Kohlendeckel dient einmal zum sicheren Verschlusse, dann aber auch dadurch, dass in ihn mit römischen Ziffern die Nummern der Tiegel (oder sonst gradstrichige Zeichen und Puncte) eingeschnitten werden, zur sichersten Bezeichnung derselben. Die mit der Nummer versehene Seite wird nach unten gelegt und in den Kohlenstaub gedrückt. Sie bleibt so bei dem

---

[1]) 100 Stück kleine Hessische Eisensteinstuten kosten 3 Thlr.

nachfolgenden Schmelzen unverletzt. Auch kann eine Bezeichnung mit Kreide &c. unter dem Tiegelfusse geschehen.

Bei gut schliessendem Kohlendeckel kann man auch die Lage fein gepulverten Kohlenstaubs ohne Nachtheil für die Probe weglassen.

Die Proben werden in der Esse (pag. 45) einem $\frac{3}{4}$—1stündigen Gebläsefeuer ausgesetzt. Man lässt das Gebläse nicht früher an, als bis alle Kohlen sich entzündet haben. Das Schmelzen in der Esse hat die Unbequemlichkeit, dass man gewöhnlich nicht mehr als 4—6 Proben zu gleicher Zeit fertigen kann.

Man setzt die Tiegel in solcher Entfernung von einander ein, dass man mit einer Zange bequem dazwischen kommen kann, legt einige passende Kohlenstückchen dazwischen, damit sie nicht umfallen, füllt dann den Ofen mit todten Kohlen und bringt darauf eine Schicht glühende Kohlen, worauf durch den Zug durch die Formen der Inhalt des Schachtes allmählig von oben nach unten ins Glühen kommt. Die Kohlen dürfen nicht zu gross und nicht zu klein sein, müssen ein möglichst gleiches Volumen (1—1½″ Seitenlänge) haben, und werden deshalb wohl vorher durch einen Rätter geworfen. Ist nach etwa ½ Stunde die Gluth im Ofen bis auf die Sohle gedrungen, so beginnt man mit dem Blasen, wobei so oft frische Kohlen nachgegeben werden müssen, als sie im Schachte einige Zoll vom Rande niedergebrannt sind. Zuletzt lässt man die Kohlen so weit niedergehen, bis die Tiegel sichtbar werden, worauf man sie mit einer passend gekrümmten Zange (Taf. IV. Fig. 85) aushebt und sie, zur bessern Sammlung des Regulus, ein wenig gegen die Platte stösst, auf welche sie zur Abkühlung hingestellt werden sollen.

Sefström [1]) bedient sich zur Anstellung von Eisensteinsproben seines 8düsigen Gebläseofens (pag. 48), indem 4 Tiegel, deren jeder 3 Gramm (82 Probierpfund) Eisenstein enthält, etwa 1 Stunde darin erhitzt werden. Neuerdings hat man die Eisentuten (Taf. III. Fig. 70), sowie den Ofen (pag. 49) um Vieles verkleinert, die Anzahl der eingesetzten Tiegel auf 6 erhöht und

---

[1]) Tunners Jahrb. 1842, p. 96.

dadurch die Kosten der Apparate, wie der Proben bedeutend vermindert. Auf einer genauen Waage (Taf. I. Fig. 6) wird für eine Probe 1 Gramm (28 Probierpfund) Probemehl eingewogen, mit Holzkohlen von ½ Cubiczoll Grösse geblasen und die Blasperiode nach ⅞ Stunde beendigt [1]). Man stellt die Tiegel auf eine Lage Quarzsand von Hanfkorngrösse so ein, dass sie mit ihrer mittleren Höhe den Formmündungen gegenüber stehen. Die Gebläseluft hat anfangs ½ Linie Quecksilberpressung, bis sich das Feuer (nach ½ Stunde) auf den Boden niedergezogen hat, dann steigert man die Pressung innerhalb 15 Minuten auf 3 Linien bis zum Ende. Die Reinigung des Ofenschachtes von Ansätzen muss in noch heissem Zustande geschehen. Ist die Hitze gegen das Ende so hoch, dass ein ¼" starker Eisenstab in dem Feuer in 20 Secunden weissglühend wird und beim Herausziehen Schweissfunken wirft, so ist die Temperatur gut.

Zweckmässig wendet man da, wo viele Proben zu machen sind, einen sehr scharf ziehenden Tiegelofen (pag. 39) an, der ein bis zwei Dutzend Tiegel auf einmal fasst. Da im Allgemeinen die Temperatur im Tiegelofen gleichmässiger zu sein pflegt, auch nicht zu schnell steigt, so ist ein zwei- bis dreistündiges Schmelzen in ihm vorzuziehen, besonders auch noch deshalb, weil dabei an Kohlen und Wartung gespart wird. Das Schmelzen kann sowohl mit (am besten buchenen) Holzkohlen, als auch mit wenig und keine strengflüssige Asche gebenden Cokes geschehen.

Eine andere Methode, die Eisensteinsproben zu schmelzen, war auf einigen Eisenhütten am Harze im Gebrauche. Die Vorrichtung besteht aus einem grossen gusseisernen Topfe, in welchen ein Gebläse einmündet, und ist bereits pag. 51 beschrieben. Lässt man die Gebläseluft von mehreren (etwa 4) Seiten eintreten, so erhält man eine gleichmässige Vertheilung der Temperatur. Die Proben nehmen dann des Gebläses wegen zwar mehr Wartung als bei Anwendung eines Zugofens in Anspruch, aber sie können in kürzerer Zeit beendigt werden.

Nach dem Erkalten der Tiegel wird das Lutum des Thon-

---

[1]) Tunners Jahrb. 1853, p. 250.

deckels vorsichtig gelöst und letzterer so weggenommen, dass der Tiegel wenn möglich unverletzt bleibt, da er dann häufig nach Einbringung einer neuen Kohlenspur noch einen zweiten oder mehrfachen Gebrauch erlaubt.

Der numerierte Kohlendeckel lässt sich unverletzt wegnehmen und gestattet wegen einer möglichen Verwechselung der Proben eine wünschenswerthe Controle.

Schlacke und Roheisenkönig haften gewöhnlich etwas aneinander, so dass sie, nachdem man sie zusammen gewogen, in den mit einem Schliessdeckel versehenen Mörser oder in einem Stahlmörser (Taf. IV. Fig. 80) gebracht und durch leichte Stösse von einander getrennt werden müssen.

Die Probe ist als gerathen anzusehen, wenn Probe und Gegenprobe stimmen, das Roheisen bis auf unbedeutende wenige kleine Körnchen zu einem Korne zusammengeflossen ist, die Schlacke sich gar nicht oder doch nur sehr hell gefärbt zeigt und ihre Beschaffenheit ausserdem zu erkennen gibt, dass sie in gehörigem Flusse war. Proben, deren Schlacke dunkler, besonders grünschwarz gefärbt oder nicht gut geflossen ist, sind aus später erörterten Gründen zu verwerfen und bei höherer Hitze oder, war in deren Erzeugung kein Fehler begangen, mit passenderem Flusszusatze zu wiederholen.

Nach Wegnahme des Roheisenkorns wird die Schlacke weiter zerstossen und mit einem Magnetstabe oder einem magnetisierten Messer etwa an ihr haftend gewesene kleine Roheisenkügelchen, von denen man die Schlackentheilchen wegbläst, ausgezogen, welche dann mit dem Korne zusammen bis auf halbe oder Viertel-Pfunde ausgewogen werden.

Man hat bei dem Ausziehen mit dem Magnete dahin zu sehen, dass alle sich an ihn ansetzende Eisentheilchen frei von etwa noch anhaftender Schlacke sind. Auch können einzelne Eisenkörner im Kohlenbeschlag des Tiegels zurückgeblieben sein.

Lässt man zwischen der beschickten Probe und dem Holzkohlenpulver die dünne Lage Flussspath fehlen, so werden bei nicht sehr guter Schlacke grade auf der Oberfläche derselben sich am häufigsten kleine Roheisenkügelchen zeigen. Dieses ist

auch dann besonders an den Seiten der Schlacke der Fall, wenn die Wände des Kohlentiegels völlig glatt waren.

Theorie der Eisensteinsproben.

Werden die zur Verschlackung der Erdarten gehörig beschickten Eisensteine in einem Kohlentiegel einer allmählig gesteigerten Temperatur ausgesetzt, so entweichen zunächst flüchtige Bestandtheile (Kohlensäure, Wasser &c.) und es tritt eine Auflockerung des Erzes ein. Schon bei einer noch nicht zum Glühen hinreichenden Temperatur, bei etwa 350° C., wird das oxydierte Eisen an den Berührungsstellen mit den Kohlenwänden unter Bildung von Kohlenoxyd und Kohlensäure reduciert. Indem letztere in Berührung mit den glühenden Kohlenwänden in Kohlenoxydgas übergeht und dieses den aufgelockerten Eisenstein durchdringt, tritt auch im Innern der Masse eine Reduction des oxydierten Eisens ein. Auch trägt die in dem Kohlenpulver eingeschlossene Luft zur Bildung von Kohlenoxydgas mit bei. Bei der immer mehr und mehr steigenden Hitze findet dann eine Kohlung des Eisen und endlich das Schmelzen des Roheisens (etwas unter 1500° C. oder bei 130—160° Wdg.), sowie die Vereinigung der erdigen Bestandtheile zu einer Schlacke statt. Die Kohlung des Eisens kann bei der Berührung desselben mit den Wänden des Kohlentiegels einestheils durch einen Cementationsprocess, anderntheils aber auch, wie Stammer [1]) und Stein [2]) nachgewiesen haben, durch Gase (Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoff) geschehen. Die ersteren Gase können sich in der Kohlungsperiode aus dem Kohlenpulver entwickeln, da Violette [3]) gezeigt hat, dass bei der Platinschmelzhitze erzeugte Kohlen noch Sauerstoff und Wasserstoff enthalten. Auch kann durch Reduction der Erdbasen und der Kieselerde, deren Radicale dann ins Roheisen gehen, die Bildung von Kohlenoxydgas eintreten. Die Bildung von Cyan bei Anwesenheit der nie ganz abzuschliessenden Luft und starker Basen (Kali, Kalk &c.) trägt wahrscheinlich zur Kohlung wesentlich mit bei. Dass eine Cyanerzeugung wirklich stattfindet, lässt sich an dem deutlichen Geruche nach Blausäure wahrnehmen,

[1]) Dinglers polyt. Journ. CXX., 430.
[2]) Dingler, BXXI., 285.
[3]) Dingler, CX., 189; CXXI., 102; CXXIII., 117, 152.

welchen eine an der Luft stehende Eisenschlacke entlässt, die bei einer sehr hohen Temperatur mit so viel Kalk beschickt war, dass die Schlacke eben einen Zusammenhang hat.

Ein Zusatz von Kohlenstaub, Mehl, Pech, Kolophonium, Talg, Öl &c. zur Probe ist überflüssig und kann dadurch schädlich wirken, dass derselbe das Zusammenfliessen des Roheisens zu einem Korne erschwert. Damit vor der Reduction des Eisens keine Schmelzung der Erdarten eintritt, dürfen keine zu leichtschmelzende Flussmittel (Pottasche, schwarzer oder weisser Fluss, Kochsalz &c.) zugeschlagen werden.

Der Eisenkönig enthält 2—6 Procent fremde Bestandtheile, darunter Kohlenstoff und Silicium vorwaltend, ausserdem auch geringe Mengen von den übrigen Erdmetallen und je nach der Beschaffenheit der Erze Phosphor, Arsen und Schwefel. Aus dem äusseren Ansehen, sowie aus dessen Bruchansehen lässt sich, wie später gezeigt werden wird, mit vieler Vorsicht einigermassen auf die Beschaffenheit des im Grossen zu gewinnenden Roheisens schliessen.

Wichtige Aufschlüsse über die Natur der Erze gibt die später näher zu betrachtende Beschaffenheit der Schlacke, so dass diese Tiegelprobe in den meisten Fällen über die zweckmässige Verschmelzungsart und den Werth eines fraglichen Eisenerzes entscheiden kann.

Hauptmomente beim Beschicken.

Ein wesentliches Erfordernis zum Gelingen einer Eisensteinsprobe ist die zweckmässige Wahl der Zuschläge, um die anwesenden erdigen Substanzen in Fluss zu bringen. Fast jede Hohofenschlacke enthält ausser geringen Mengen mehr seltener Stoffe 40—60 Procent Kieselerde und im Übrigen Kalkerde, Thonerde und Talkerde, Mangan- und Eisenoxydul in ungleichen Verhältnissen. Nach den über die Schmelzbarkeit der Silicate gemachten Erfahrungen, welche im Anhange mitgetheilt werden, muss man bei den Eisensteinsproben Silicate von Kalk- und Thonerde zu bilden suchen, deren Zusammensetzung zwischen Bi- und Singulosilicat, also zwischen $3\,CaO,\ 2\,SiO^3 + Al^2O^3,\ 2\,SiO^3$ und $3\,CaO,\ SiO^3 + Al^2O^3,\ SiO^3$ liegt. Nach Bodemann hat sich eine Zusammensetzung von 56 Procent Kieselerde, 30 Kalkerde und 14 Thonerde, dem Bisilicat der Kalk- und Thonerde

entsprechend, als die leichtschmelzigste und passendste erwiesen. Fehlt eine dieser Erden, oder tritt Magnesia hinzu, so wird die Schlacke strengflüssiger, kommt Mangan- oder Eisenoxydul hinzu, leichtflüssiger. Reine gute Schlacke enthält von letzterem höchstens einige wenige, oft nicht 1 Procent.

Hinsichtlich ihres Schmelzverhaltens, welches von den anwesenden Erden abhängt, lassen sich die Eisensteine eintheilen in

1. Selbstschmelzende, welche ohne alle Zuschläge eine gut geflossene Schlacke geben (manche Braun- und Spatheisensteine). Zieht man das erhaltene Gewicht der Schlacke und des Roheisens von der angewandten Erzmenge ab, so erhält man den Verlust.

2. Quarzige, mit vorwaltendem Gehalte an reinem Quarz oder quarzreichen Bergarten, die am Stahl Funken geben und einen Zuschlag von Thonerde und Kalk, oder letzteren nur allein erfordern.

3. Kalkige, welche eine Beschickung mit Kieselerde oder kieselerdereichen Substanzen, wie Thon &c. verlangen und mit Säuren stark brausen.

4. Thonige, die beim Anhauchen den characteristischen Thongeruch entlassen und Zuschläge von Kalk erfordern.

5. Talkige, welche bei ihrer Strengflüssigkeit eine Beschickung mit Kieselerde und viel Kalk verlangen.

Qualität der Zuschläge.

Bei Herstellung einer Beschickung für eine in eine dieser Abtheilungen gehörigen Eisensteinsprobe muss man sich den angegebenen Verhältnissen zu nähern suchen. Dieses kann geschehen

A. durch Ermittelung des Gehaltes eines Eisensteins an schlackengebenden Bestandtheilen auf nassem Wege nach dem Berthierschen Verfahren [1]).

Dieses Verfahren, wegen des geringeren Zeit- und Müheauf-

---

[1]) Analysiermethoden für Eisensteine vid.: Wöhler, praktische Übungen in der chem. Analyse 1853, p. 23—29, 135. — Rammelsbergs Anfangsgründe der quant.-mineralog. und metallurg.-analyt. Chemie 1845, p. 112, 268.

wandes sich von einer Analyse unterscheidend, wird als etwas umständlich auf den Hütten seltener angewandt, wiewohl es auf alle Eisensteine ausgedehnt seinen grossen Nutzen haben würde. Dasselbe erfordert nachstehende Operationen:

a. das Calcinieren von 1 Centner des bereits bei 100° C. getrockneten Erzes. Es geschieht am kürzesten auf einem passenden flachen Gefässe unter der Muffel bei starker und anhaltender Rothgluth. Ein hierdurch eintretender Gewichtsabgang wird im Allgemeinen aus chemisch gebundenem Wasser und Kohlensäure bestehen, oder auch wohl aus kohligen Theilen, z. B. bei manchen Erzen aus der Steinkohlenformation oder aus eingemengtem Erdpech, z. B. bei Erzen aus der Liasformation. Die mineralogische Beschaffenheit des Erzes mit diesem Glühverluste im Zusammenhange betrachtet wird schon einige Aufklärung über das Eisenerz geben.

Durch die Röstung im Kleinen ermitteln zu wollen, wie viel bei unreinen kiesigen Erzen von den schädlichen Bestandtheilen durch den Röstprocess im Grossen entfernt werden kann, könnte nur zu sehr unsicheren Folgerungen Anlass geben. Die Differenz im Verhalten gerösteter und ungerösteter Schmelzproben kann zu mehreren Aufschlüssen führen. Wenn man die Anwesenheit von Schwefel, Arsen, Antimon, Zink &c. in den Erzen kennt, so wird es zweckmässig sein, dieselben vor dem Probieren zu rösten.

Um sich vor falschen Schlüssen zu hüten, hat man zu berücksichtigen, auf welcher Oxydationsstuffe das Eisen sich vor der Calcination befand, auch ob Mangan und in welchem Oxydationszustande es vorhanden war. Die Calcination ist bei starker Rothgluth so lange fortzusetzen, bis alles Eisen auf das Maximum oxydiert und alles Mangan in Manganoxyduloxyd verwandelt ist. Die Erze, welche als Beimengung kohlensauren Kalk oder Dolomit enthalten, werden ihre an die Kalkerde gebundene Kohlensäure nur langsam verlieren. Das Glühen muss so lange fortgesetzt werden, bis durch solches keine Gewichtsveränderung mehr eintritt.

b. Bestimmung des Kalk- und Magnesiagehaltes.

Man kann entweder

1. das bei 100° C. gut getrocknete, nicht geglühte Erz (1 Ctnr.) mit sehr verdünnter Salpetersäure oder mässig starker Essigsäure behandeln, da diese in der Kälte fast nur allein diese Erden angreifen und auflösen. Der ungelöste Rückstand wird sehr gut ausgesüsst und nach gehörigem Trocknen bei 100° C. wieder gewogen. Am besten sammelt man den Rückstand auf einem vorher bei 100° C. getrockneten und dann gewogenen Filter. Was dann der Rückstand nach dem Trocknen weniger wiegt, ist als Gehalt des Erzes an kohlensaurer Kalkerde oder kohlensaurer Kalk- und Talkerde in Rechnung zu bringen. Für die Praxis erscheint es meist genau genug, den Verlust nur als kohlensaure Kalkerde anzusehen und danach die Menge der Kalkerde, welche als Schlacke gebender Bestandtheil in Wirkung kommt, zu berechnen. 100 Theile kohlensaure Kalkerde entsprechen 55,292 Theilen reiner Kalkerde.

Soll der Gehalt an Talkerde ermittelt werden, so übersättigt man das essigsaure oder salpetersaure Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak, filtriert die gefällte kohlensaure Kalkerde ab, setzt zum Filtrat eine Lösung von phosphorsaurem Natron und filtriert den Niederschlag (phosphorsaure Ammoniak-Talkerde) nach etwa 12stündigem Warmstehen ab. Dieser wird mit ammoniakalischem Wasser gut ausgewässert, dann getrocknet, geglüht und gewogen. Derselbe besteht aus $2\,MgO, PO^5$ und enthält 36,64 Procent Talkerde. Oder

2. man behandelt das gut calcinierte Erz ebenfalls mit sehr verdünnter Salpetersäure oder mässig concentrierter Essigsäure, süsst den in ihnen in der Kälte unlöslichen und auf ungewogenem Filter gesammelten Rückstand vollständig aus, trocknet ihn und glüht ihn nach Einäscherung des Filters. Was das calcinierte Erz (nach Abzug des Gewichts der Filterasche) am Gewichte hierbei verloren hat, ist sofort als Schlacke gebender Bestandtheil (kohlensäurefreie Kalk- und Talkerde) in Rechnung zu bringen.

c. Bestimmung des Thon- und Quarzgehaltes.

Ein Centner des bei 100° C. gut getrockneten Erzes wird mit Salzsäure oder Königswasser (bei titanhaltigem Eisenstein

kann man statt dessen Schwefelsäure nehmen) anhaltend digeriert, bis alle Kalkerde und alles Eisenoxyd aufgelöst ist. Die Eisensteine, welche kohlensaures Eisenoxydul und Eisenoxydhydrate enthalten, werden durch Salzsäure und Königswasser nicht schwierig zersetzt. Das Eisenoxyd des Eisenglanzes und Rotheisensteins, sowie das Eisenoxyduloxyd des Magneteisensteins lösen sich nur bei sehr anhaltender Digestion des sehr feingeriebenen Erzes in concentrierter Säure auf. Letztere werden deshalb zuvor zweckmässig durch Glühen mit kohlensaurem Kali-Natron (pag. 96) in einem Thontiegel aufgeschlossen. Auch befördert die Auflösung in Salzsäure nach Zenner zuweilen ein Zusatz von schwefligsaurem Natron. Den unlöslichen Rückstand, welcher in vielen Fällen weiss oder doch nur sehr schwach gefärbt erscheinen wird, sammelt man auf ungewogenem Filter, süsst ihn vollständig aus und glüht ihn nach vorgängigem gänzlichen Austrocknen und Einäschern des Filters. Sein Gewicht gibt (nach Abzug der Filterasche) eine zweite Menge der Schlacke gebenden Bestandtheile des Eisenerzes an.

Dieser in Säuren unlösliche Rückstand besteht in den am häufigsten vokommenden Fällen aus Kieselerde oder aus Thon, d. h. Kieselerde und Thonerde, wobei dann erstere dem Gewichte nach vorwaltet; dann auch wohl aus solchen Mineralien und Gebirgsarten, welche aus Silicaten bestehen und pag. 243 sub d angeführt wurden. In seltenern Fällen wird er Schwerspath oder ähnliche Körper enthalten. Man muss zur Beurtheilung des Bestandes dieses Rückstandes die mineralogische Beschaffenheit der Beimengungen des Eisenerzes mit zu Hülfe nehmen.

Zu berücksichtigen hat man noch, dass die Thonerde etwas durch Königswasser aus manchen Kieselthonen ausgezogen wird, auch kieselerdehaltige Mineralien mit dem Eisenerze einbrechen können, welche mehr oder weniger von Königswasser angegriffen werden.

Zur Ermittelung des Kieselerdegehaltes allein bringt man den Rückstand oder direct den Eisenstein mit dem 3fachen Soda oder einem Gemenge von 13 Pottasche und 10 Soda zum Sintern oder Schmelzen in einem Platintiegel, behandelt die geglühte Masse

mit Salzsäure und dampft mit einem Überschuss davon in einer Porzellanschale zur Trockne. Nachdem die trockene Masse mit etwas Salzsäure aufgeweicht worden, wird sie mit heissem Wasser übergossen, filtriert, der Rückstand gut ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Derselbe besteht aus Kieselsäure.

An die vorstehenden Untersuchungen lassen sich die nachfolgenden qualitativen Proben noch anschliessen:

d. Nachweisung eines Schwefelgehaltes. Entsteht in einem mittelst der verdünnten Salzsäure bereiteten Auszuge des Erzes durch Chlorbarium ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, so deutet dies auf die Anwesenheit von Gyps oder von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd [1]). — Gibt der mittelst verdünnter Salzsäure von den vorstehenden schwefelsauren Salzen völlig befreite Rückstand beim Erhitzen mit Königswasser eine Lösung, in welcher sich mittelst Chlorbarium Schwefelsäure nachweisen lässt, so kann man auf das Vorhandensein von Schwefelkies schliessen. Zur Nachweisung von Schwerspath muss der beim Erhitzen mit Königswasser gebliebene Rückstand getrocknet und mit reinem, schwefelsäurefreiem kohlensaurem Natron geglüht, die geglühte Masse mit kochendem Wasser aufgeweicht, filtriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert (wenn das Glühen in einem Platintiegel geschehen war) und mit Chlorbarium versetzt werden. Ein weisser Niederschlag gibt Schwefelsäure zu erkennen. Der Baryt lässt sich in dem in Wasser unlöslichen Rückstande nachweisen, wenn man denselben in Salzsäure auflöst und bei gehöriger Verdünnung Schwefelsäure zusetzt. Geschah das Glühen, statt in einem Platintiegel in einem Thontiegel, so enthält das schwefelsäurehaltige wässerige Filtrat auch kieselsaures Natron. Dasselbe muss dann vor dem Zusatz von Chlorbarium mit Salzsäure zur Trockne gedampft, in Wasser gelöst und der Rückstand von Kieselerde abfiltriert werden.

e. Prüfung auf Arsensäure und Phosphorsäure. Das Erz wird mit kohlensaurem Kali-Natron geglüht, die geglühte

---

[1]) Otto-Graham's ausführliches Lehrbuch der Chemie 1853, II. Bd., 2. Abthl., p. 822.

Masse, welche arsen- und phosphorsaures Natron enthalten kann, ausgelaugt, filtriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, mit wässriger schwefliger Säure gekocht, um die Arsensäure in arsenige Säure überzuführen und dann durch Schwefelwasserstoffgas gelbes Schwefelarsen ausgefällt, nachdem die überschüssige schweflige Säure durch Kochen vollständig entfernt ist. Die von dem Niederschlage abfiltrierte und bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffs erhitzte, nöthigenfalls filtrierte Lösung wird mit molybdänsaurem Ammoniak und etwas concentriertem Essig versetzt, wo sich dann bei Anwesenheit von Phosphorsäure nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag absetzt. Auch kann man die Lösung mit Ammoniak neutralisieren und Chlormagnesium zusetzen, um einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde zu erzeugen.

f. Prüfung auf Titan. Ist der Gehalt daran so gross, dass er auf den Schmelzgang einen Einfluss ausübt, so lässt sich ein solcher vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz am Platindrahte erkennen, indem eine im Reductionsfeuer geblasene Perle eine braunrothe bis tiefrothe Färbung erhält.

g. Prüfung auf Mangan. Beim Zusammenschmelzen einer kleinen Probe Eisenerz mit 2 Soda und 1 Salpeter entsteht bei Anwesenheit von Mangan eine grün gefärbte Masse.

h. Prüfung auf Vanadinsäure und Chromsäure. Der feingeriebene Eisenstein wird nach Wöhler mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Salpeter etwa 1 Stunde lang schwach geglüht, die erkaltete und zerriebene Masse mit wenig Wasser ausgekocht, wobei eine gelbe Flüssigkeit erfolgt, welche vanadinsaures, arsensaures, chromsaures, phosphorsaures, schwefelsaures, salpetrigsaures und kieselsaures Kali nebst Thonerde enthält. Unter starkem Umrühren fügt man so viel Salpetersäure hinzu, dass die Lösung noch schwach alkalisch bleibt und keine salpetrige Säure frei wird, welche die Vanadin- und Chromsäure reducieren würde. Der dabei entstehende Niederschlag von Kieselsäure und Thonerde wird abfiltriert.

Durch Chlorbarium fällt man alsdann aus dem Filtrat die Barytsalze der genannten Säuren aus, filtriert, wäscht den Niederschlag aus und kocht ihn noch nass mit einem nicht zu grossen

Überschuss von verdünnter Schwefelsäure. Die vom zurückbleibenden schwefelsauren Baryt abfiltrierte Flüssigkeit enthält die übrigen Säuren, ausser Schwefelsäure. Wird dieselbe mit überschüssigem Kali versetzt und gekocht, so scheidet sich Chromoxydhydrat ab, vor dem Löthrohr zu erkennen. Durch Zusatz von Schwefelammonium zum kalischen Filtrat entsteht eine bierbraune Lösung (characteristisch) von Schwefelvanadium, aus welcher bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure Schwefelvanadium (und auch Schwefelarsen) als brauner Niederschlag abgeschieden wird. Dieser wird bei Luftzutritt geglüht und darauf in einem Platinschälchen durch Schmelzen mit einem kleinen Salpeterkrystall in vanadinsaures Kali verwandelt. Dieses löst man in wenig Wasser und fällt durch ein Stück eingestellten Salmiak vanadinsaures Ammoniak als weisses oder gelbes Krystallpulver aus, welches beim Filtrieren mit gesättigter Salmiaklösung ausgewaschen wird. Beim Erhitzen unter Luftzutritt verwandelt sich das Salz in schwarzrothe Vanadinsäure, welche bei stärkerer Hitze schmilzt und beim Erstarren krystallinisch wird.

Zusammenstellung der Resultate.

Durch eine nach Obigem ausgeführte dokimastische Untersuchung erfährt man also von einem Erze

a. den Glühverlust, welcher gewöhnlich aus Hydratwasser oder Kohlensäure oder aus beiden zugleich, zuweilen auch aus Bitumen (Blackband) besteht;

b. den Gehalt an Kalkerde und Talkerde;

c. den in Säuren unlöslichen Rückstand, in den gewöhnlicheren Fällen aus Kieselerde oder aus Kieselthon bestehend.

Die Summe von b. und c. gibt den Gesammtgehalt des Eisensteins an Schlacke gebenden Bestandtheilen.

Die Summe von a, b und c von dem zur Untersuchung genommenen Gewichte abgezogen, lässt einen Rest, welcher das im Eisenstein enthaltene oxydierte Eisen repräsentiert. Da nun durch das Calcinieren der gesammte Eisengehalt auf das Maximum der Oxydation gebracht wurde, so ist obiger Rest als Eisenoxyd zu berechnen. 100 Theile Eisenoxyd enthalten 69,338 Theile Eisen. Der auf diese Art berechnete Gehalt an metallischem Eisen wird ziemlich genau dem durch eine anderweitige Untersuchung gefundenen Roheisengehalte entsprechen. Das Roh-

eisen enthält zwar mehr oder weniger Kohlenstoff, dagegen bleibt bei der Roheisenprobe stets eine kleine Menge Eisenoxydul in den Schlacken zurück, welches beides sich mehr oder weniger in Bezug auf das gefundene Gewicht des Eisens ausgleicht.

B. Durch Anstellung von Schmelzproben, indem man gleich mehrere Proben desselben Erzes verschieden beschickt, — z.B. die eine Reihe mit 5, 10, 15, 20 &c. Proc. Kalk, und wenn keine derselben schmelzen sollte, der Reihe nach mit 3, 5, 7 &c. Proc. Quarz — und aus der Beschaffenheit der Schlacke und des Eisenkönigs ersieht, welches die zweckmässigste Beschickung war. Dieses ist das gewöhnliche Verfahren der Eisenhütten. Hat man einmal die richtige Menge Zuschlag für den von einer Grube geförderten Eisenstein ausgemittelt, so kann derselbe in der Regel immer beibehalten werden, indem sich die Beschaffenheit der Eisensteine von einer Grube selten so verändert und ein kleiner Fehler beim Beschicken nie so einflussreich wird, dass ein unbrauchbares Resultat erfolgt.

Während einige Erze fast mit jeder Beschickung schmelzen, so sind andere wieder für Änderungen um einige Procent empfindlich. Es gibt Erze, welche mehr als 100 Procent Kalk, andere, welche über 40 Procent Kieselerde erfordern.

Als Zuschläge sucht man solche Substanzen zu wählen, wie sie auf den Hütten wirklich zur Anwendung kommen; indessen bedient man sich auch wohl reinerer Materialien. Als solche kommen in Anwendung: Kalk in Gestalt von reinem Kalkstein, Marmor, Flussspath oder Kreide; Kieselerde (selten, weil die meisten Eisensteine in kieselerdehaltigen Gebirgsarten einbrechen) seltener in Gestalt von Quarz und Feuerstein, als von Thon; Thonerde in Gestalt von Thonarten (oft $3\ Al^2O^3,\ 4\ SiO^3 + 6\ HO$ mit variierenden Beimengungen von KO, MgO, FeO, MnO, Feldspath, Sand &c.), aus verschiedenen, meist Schiefergesteinen durch Verwitterung entstanden, von denen einige wenige bis zu 20 Procent Thonerde und nur die reinen feuerfesten einige 30 Procent reine Thonerde, sonst Kiesel-

erde enthalten. Je unreiner der Thon ist, desto mehr Kalkerde, Talkerde und Eisenoxyd enthält er. Die Thonzuschläge sind demnach mehr als Quarzzuschläge anzusehen und erfordern, wenn sie in Gestalt eines gebrannten, feuerfesten Thones geschehen und das Erz nicht zugleich Kalk enthält, gleichzeitig einen Kalkzuschlag. Ein nicht zu bedeutender Thonerdegehalt erweist sich in den meisten Fällen vortheilhaft, weil die Thonerde als Säure und als Base auftreten und deshalb als Ausgleichungsmittel für die nachtheiligen Extreme im Verkieselungszustande wirken kann. Im metallurgischen Laboratorium zu Clausthal wendet man den Thon vom Kahlenberge (Analyse p. 72) an. Talkerde und Manganoxydul werden höchst selten und dann in Gestalt von kohlensaurer Magnesia und Braunstein als Zuschläge gegeben.

Beurtheilung einer Probe.

Zur Beurtheilung der Beschaffenheit einer geschmolzenen Probe sind besonders nachstehende Puncte zu berücksichtigen:

A. Die Schmelzbarkeit der Probe.

Hierbei kommen folgende Fälle in Betracht:

a. Die Probe ist nicht geschmolzen, das reducierte Eisen ist in Gestalt eines feinen grauen Pulvers in der Masse vertheilt. In solchem Falle hat man es mit armen, strengflüssige Bergarten enthaltenden Eisensteinen zu thun, wo bei mangelnder Thonerde ein solcher Überschuss an Kalk- und Talkerde vorhanden ist, dass nicht einmal ein Kalksingulosilicat entstehen kann. Solche Eisensteine (manche Spatheisensteine) müssen mit quarzigem Thon oder quarzreichem Thonschiefer &c. beschickt werden, wenn nicht die Strengflüssigkeit durch einen grossen Gehalt an $\dot{M}g$ herbeigeführt ist. In solchem Falle muss man $\dddot{S}i$ und $\dot{C}a$ zuschlagen, um den Gehalt an $\dot{M}g$ herabzustimmen und die Schlacke leichtflüssiger zu machen. Eisensteine mit 20 Procent $\dot{M}g$ gehören zu den strengflüssigsten.

b. Die Probe ist geschmolzen und aufgebläht, das Eisen liegt in Schalen mit Schlacke gemengt, oder bisweilen als platte Körner zerstreut umher und ist mehr oder weniger geschmeidig. In solchem Falle enthalten die Bergarten Eisen- oder Mangansilicate, oder $\dddot{S}i$ ist überschüssig, sie verbinden sich bei beginnender Schmelzung mit einem Theil des noch nicht reducierten

Eisens, und das dabei gebildete Eisensilicat wirkt auf das bereits gebildete Roheisen oxydierend ein. Hierbei erzeugt sich $\ddot{C}$, welche ein Aufschäumen der Schlacke verursacht, die gewöhnlich ein grünes, fleckiges, ins Graue ziehendes Ansehen erlangt. Unter solchen Umständen ist in einer Beschickung $\dot{Ca}$ der mangelnde Bestandtheil.

c. Die Probe ist gut geflossen, Schlacke und Eisenkönig haben sich gehörig gesondert, was für die Leichtflüssigkeit der Beschickung spricht. In solchem Falle muss aber stets noch berücksichtigt werden:

B. Das Aussehen der Schlacken.

a. Ist die Schlacke glasartig, vollkommen durchsichtig oder durchscheinend, leicht zerbrechlich, im Bruch muschlig und scharfkantig, dabei grün gefärbt, so war viel $\dddot{Si}$ in der Beschickung. Eine eisenfreie, nicht grüne glasige Schlacke nähert sich einem Bisilicat, besonders gibt die Thonerde gern glasige Schlacken.

b. Hat die Schlacke das Ansehen eines vollkommen geschmolzenen, aber etwas emailähnlichen, lichtgrau gefärbten Glases, so ist das richtige Erdenverhältnis getroffen. Emailartige Schlacken pflegen zwischen Bi- und Prisilicaten zu liegen.

c. Ist die Schlacke nicht emailartig, sondern steinig und sieht entweder trocken aus und hat einen rauhen Bruch oder ist halbdurchscheinend wie Wachs und erscheint mit dessen Glanz, besitzt dabei einen dichten, etwas krystallinischen Bruch, so nähert sie sich einem einfachen Silicate, wo also die basischen Erden vorwalten. Die Farbe dieser Schlacken ist oft gelb bis braun und rührt von Mangan oder Schwefel her. Im letzteren Falle entlässt die Schlacke beim Übergiessen mit Salz- oder Schwefelsäure Schwefelwasserstoff.

d. Die Färbung der Schlacken rührt vorwaltend von Metalloxyden und von Schwefel her. Eisen erzeugt schwarze und grüne, Mangan amethystfarbige Schlacken von grösserer oder geringerer Intensität, die nicht mit der Grösse des Mangangehaltes im Verhältnis steht. Schwefel und Titan in grösserer Menge geben schwarze Farben und letzteres zuweilen ein kupferfarbiges Häutchen an Schlacke und Eisen; die Erze pflegen dann strengflüssig zu

sein. Blaue Färbungen können von Titan, Phosphorsäure, Ultramarinbildung oder optischen Verhältnissen herrühren.

Die vorwaltenden Farben sind bei glasigen Schlacken: amethystfarbig, blau, grau, grün, gelb, braun und schwarz; bei den Emailschlacken: weiss, perlgrau, blau und grün; bei den steinigen Schlacken: weiss, grau, gelb und schwarz.

C. Das Ansehen und Verhalten des Eisenkönigs.

a. Ist der König geschmeidig, so wurde durch Eisensilicate der Kohlenstoff des anfangs erzeugten Roheisens oxydiert.

b. Ein graphitischer König deutet auf ein leichtflüssiges Erz oder auf eine hohe Temperatur beim Schmelzen.

c. Ein feinkörniger nicht graphitischer dunkler König deutet auf eine hohe Temperatur oder eine basische Schlacke.

d. Ist der König im Bruche weiss, so kann dies herrühren:

α. von einer stattgefundenen Entkohlung, z. B. mittelst $\dot{F}e\dddot{S}i$;

β. von einem stark manganhaltigen Erze, wo dann der König bei einem blättrigen oder muschligen Bruch spröde ist;

γ. von einem Gehalt des Roheisens an S, P, As, Sb &c. Bei einem Kupfergehalt des Eisensteins geht nur wenig oder nichts davon in die Schlacke; dasselbe findet sich theilweise im Roheisen, theilweise als Blättchen zu unterst am Eisenregulus. Der Schwefelgehalt lässt sich in dem Regulus leicht nachweisen, wenn man denselben in einem Fläschchen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure übergiesst und in das Fläschchen einen mit verdünnter Bleizuckerlösung befeuchteten Papierstreifen hängt. Je nachdem mehr oder weniger Schwefel vorhanden ist, wird der Streifen bräunlich bis schwarz.

Eine Eisenprobe wird demnach für gelungen zu halten sein, wenn bei vollständiger Schmelzung die Schlacke emailartig und lichtgrau oder steinig, und der Eisenkönig dunkelgrau aussieht und nicht geschmeidig ist.

Quantität der Zuschläge.

Die angeführten Kennzeichen an Schlacke und Eisenkönig lassen in den meisten Fällen nicht mehr zweifelhaft, welche Beschickung zu wählen ist, und es kommt nur noch darauf an,

das Minimum der Zuschläge zu ermitteln. Dieses geschieht durch eine neue Versuchsreihe, indem man mehrere Proben desselben Erzes mit ungleichen Zuschlagsmengen schmilzt und zusieht, welche davon die schönste email-, glas- oder wachsartige Schlacke gab, je nachdem man es dem Zwecke gemäss wünscht.

Proben auf Leichtflüssigkeit.

Endlich prüft man die Beschickung noch auf ihre Leichtflüssigkeit, indem man verschiedene Proben verschieden lang erhitzt, im Gebläseofen $\frac{1}{2}$—1 Stunde, im Zugofen 1—$2\frac{1}{2}$ Stunden. Eine nach 30 Minuten langem Blasen im Gebläseofen geschmolzene Probe gehört zu den leichtflüssigsten.

Vorschriften f. Beschickungen.

Nach Bodemanns Schmelzversuchen entsteht die leichtflüssigste Schlacke, welche überall aus Thon-, Kalk- und Kieselerde möglich ist, wenn 56 Kieselerde, 14 Thonerde und 30 Kalkerde zusammentreten oder dieses gegenseitige Verhältnis doch nur sehr wenig abgeändert ist. Aber selbst diese Schlacke ist für die gewöhnlichen Eisensteinsproben, will man nicht die Temperatur um etwas mehr als sonst erforderlich ist, erhöhen, nicht völlig oder kaum dünnflüssig genug; auch dann nicht, wenn wenige Procente Manganoxydul für einen Theil der Kalkerde als Base substituierend eintreten.

Boraxglas schmilzt mit jeder der angegebenen Erden, wird es im gehörigen Verhältnisse zugesetzt, zu einer Schlacke zusammen, welche leichtflüssig genug ist. Demnach würde jedes das Eisenoxyd begleitende Erdengemenge durch hinlänglichen Zusatz von Boraxglas in gehörigen Fluss gerathen. Borax löst aber auch von dem oxydierten Eisen auf und es ist nicht immer möglich aus einer solchen durch viel Borax allein dünnflüssig gemachten Schlacke bei der Probe alles Eisen zu reducieren, was namentlich dann eintritt, wenn der Eisenstein keine oder nur wenig Kieselerde, dagegen eine oder beide der andern Erden in vorwaltender Menge enthält, da in diesem Falle eine sehr grosse Menge Borax erforderlich werden kann.

Weit besser und vollständiger gelingt die Reduction, wenn man durch Erdenzuschläge das obige als das leichtschmelzendste bezeichnete Erdenverhältnis in der Probe möglichst annähernd herzustellen sucht und dann nicht mehr Borax zusetzt, als noch erforderlich ist, um die Schlacke auf die gehörige Schmelzbarkeit

zu bringen. Je mehr das günstige Erdenverhältnis getroffen wird, um so weniger bedarf man von dem Boraxzusatze.

So weit eine Kenntnis der Erdenverhältnisse im Eisenerze zur richtigen Anstellung der Eisensteinsproben erforderlich ist, ergibt sie sich schon aus der mineralogischen Beschaffenheit der Eisenerze und ihrer Beimengungen, sowie aus den Vorproben (pag. 252.)

Auf Obiges gründet sich das schon früher von Lampadius angegebene Verfahren. Er empfiehlt einen Kiesel-, Thon- und Kalkerde haltigen Borax, welchen er durch Schmelzen des Boraxglases mit diesen Erden darstellt, als Flussmittel und schreibt vor, bei reinen Eisenerzen auf 100 Pfund Erz 50 Pfund eines Gemisches sämmtlicher Boraxgläser, bei kieselerdehaltigen auf 100 Pfund 50 bis 100 Pfund Kalk- und Thonerdeborax, bei kalkhaltigen auf 100 Pfund Erz 100 Pfund Kiesel- und Thonerdeborax und bei thonhaltigen auf 100 Pfund Erz 100 Pfund Kalkborax und bei bittererdehaltigen auf 100 Pfund Erz 100 Pfund eines Gemenges von allen 3 Boraxgläsern zu nehmen.

In der für die Eisensteinsproben erforderlichen Hitze kommt auch Flussspath zum Schmelzen und wirkt er ähnlich wie Boraxglas auf die Erden ein; er hat jedoch vor diesem insofern den Vorzug, dass er kein oder nur unbedeutend oxydiertes Eisen auflöst und auf diese Art also dessen Reduction nicht behindert. Flussspath allein reicht jedoch zuweilen als Zuschlag nicht aus, da er in der angegebenen Temperatur nicht hinreichend leichtflüssige Schlacken gibt. Bei Vorhandensein von freier Kieselerde zersetzt sich der Flussspath, indem sich gasförmig entweichendes Fluorsilicium und für sich allein zu strengflüssiges Kalkerdesilicat bildet.

Am zweckmässigsten ist es daher nach Bodemann bei den Eisensteinsproben Flussspath und Borax gemeinschaftlich als Flussmittel zu verwenden, um eine mittlere Wirkung aus ihren Eigenschaften zu erhalten und ausserdem durch einen Zuschlag von kohlensaurer Kalkerde, Thon (d. h. Kieselerde + Thonerde) oder Quarzpulver da nachzuhelfen, wo es die mineralogische Beschaffenheit des Erzes für die annähernde Darstellung des obigen günstigsten Erdenverhältnisses als nothwendig erscheinen lässt.

Auf den meisten Eisenhütten vermeidet man indessen einen Boraxzuschlag ganz oder wendet ihn nur bei den strengflüssigsten Erzen an. Für die kieseligen und thonigen Eisensteine genügt in vielen Fällen ein Zuschlag von 20—25 Procent Kreide und 20—30 Procent Flussspath, der aber namentlich bei armen Erzen oft auf 50 Procent und mehr zu steigern ist. Bei Mangel an Thonerde fügt man noch 5—15 Procent Kieselthon (pag. 259) hinzu. Bei sehr reichen Eisensteinen (Magneteisenstein, Eisenglanz) kommt man häufig mit 5—20 Procent Kreide und 25 Procent Flussspath aus. Thonige Brauneisensteine erfordern 30—40 Procent Kreide und eben soviel Flussspath, dessen Menge bei Raseneisensteinen auf 50 Procent erhöht wird. Spatheisensteinen schlägt man wohl 10—15 Procent Kieselthon und 20—25 Procent Flussspath zu, Eisenfrischschlacken 20-25 Procent Kreide und eben soviel Flussspath. Nimmt man zu viel Flussmittel, so müssen die Tiegel entsprechend gross angewandt werden, und je gröser dieselben sind, um so schwieriger wirkt die Hitze durch, oder man nimmt für kleinere Tiegel statt 1 Centner nur einen halben Centner Eisenstein und dem entsprechend die Beschickung. Sollen Kupferkies oder Kupferstein auf ihren ungefähren Eisengehalt probiert werden, so röstet man dieselben todt, behandelt sie nach Art einer Kupferprobe und schmilzt die dabei erfolgende eisenreiche Schlacke wie eine Eisensteinsprobe mit Kreide. Bleistein muss ebenfalls todt geröstet werden, kann dann aber sofort mit 30 Procent Flussspath, 25 Procent Kreide und 50—60 Procent Thon auf Roheisen verschmolzen werden. Eisenreiche Blei- oder Kupferschlacken müssen, nöthigenfalls im gerösteten Zustande, mit 25 Procent Borax, 20—25 Procent Kreide und bis 70 Procent Flussspath einem $5/4$—2stündigen Feuer ausgesetzt werden.

Karsten gibt in seiner Eisenhüttenkunde für die Eisensteinsproben folgende Vorschriften:

Sehr reiche Erze, welche wenig Erden enthalten, wird man am besten mit einem Zusatze von 10 Procent Flussspath und 10 Procent calciniertem Borax beschicken. Bei ärmeren Erzen nimmt man 25 Procent Flussspath und 25 Procent reinen Kalk und wenn sie sehr arm sind, setzt man 10 Procent calcinierten

Borax zu. Enthalten die Eisenerze Kalk oder andere basische Erden und keine Kieselerde, so würde ein Zusatz von 20 bis 25 Procent gebranntem, zerstossenem und fein gepulvertem reinem Quarze, gemengt mit 25 Procent Flussspath, anzuwenden sein. Je compacter und dichter das Erz übrigens von Natur war oder je schwerer sich sein natürlicher Zusammenhang beim Zerpulvern und Zerreiben aufheben liess, desto stärkere Hitze ist unter sonst gleichen Umständen erforderlich, um das darin befindliche oxydierte Eisen zu reducieren. Den reinen und mit anderen Silicaten nicht verbundenen Kieseleisensteinen, wohin auch die Eisenschlacken gehören, wird ihr Eisengehalt besonders schwer und nur in der grössten Hitze abgewonnen. Diese Erze können indess bei einem Zusatze von 25 Procent Flussspath und 25 Procent reinem Kalke auch vollständig reduciert werden, wenn die Proben nur lange genug in starker Hitze stehen bleiben.

Nach Berthier dürfen die Zuschläge, ohne dass die Strengflüssigkeit vermehrt wird, nachstehende Grenzen nicht überschreiten: 45—60 Procent Kieselerde, 20—35 Procent Kalkerde und 12—15 Procent andere Basen. Derselbe will bei Untersuchung der Eisensteine auf Roheisen nur feuerbeständige Flusszusätze bei seiner analytischen Methode angewandt sehen; er schliesst dessbalb für diese einen Zusatz von Borax, jedem Alkali und jedem Alkali haltenden Glase, auch von Flussspath wegen Bildung von Fluorsilicium, völlig aus und benützt nur Quarz, Kieselthon und kohlensaure Kalkerde oder eines der 3 folgenden Erdengläser, welche vorher zusammengeschmolzen sind und bestehen aus:

	I.	II.	III.
Kieselerde	38,5	67,7	58,2
Kalkerde	47,3	20,2	26,1
Thonerde	14,2	12,1	15,7

Welches Gewicht der bei dieser Probe zu verwendende kohlensaure Kalk oder der Kieselthon nach heftigstem Glühen behält, muss dann ebenfalls durch vorgängige Versuche sorgsam ermittelt sein.

Berthier setzt voraus, dass man den Glühverlust des Erzes kenne, auch die Schlacke gebenden Bestandtheile des Erzes ge-

funden habe. Er bezeichnet mit A das Gewicht des rohen Erzes; mit B das Gewicht desselben nach dem Calcinieren; mit C, C', C'' das Gewicht der rohen ungeglühten Flusszusätze; mit D den Gehalt derselben an feuerbeständigen Körpern. Roheisen und erhaltene Schlacke wiegt er zunächst gemeinschaftlich vor dem Ausziehen des Roheisens und nennt M das erhaltene Roheisengewicht, S das Gewicht des Schlacke allein.

Des Resultat der Probe stellt er dann wie folgt. Zur Probe wurde verwandt:

A rohes Erz = calciniertem Erz . . . . B
Roher Fluss C wurde zugesetzt = an feuerbeständigen
    Substanzen . . . . D

Summe der feuerbeständigen Substanzen B + D
Es wurde erhalten: Roheisen M, Schlacke S } Summa . . . . M + S

Verlust = O

Kennt man die Oxydationsstuffe, in welcher sich das Eisen in dem Eisenerze befand, so muss der Gewichtsverlust O, welcher die bei der Probe entwichene Sauerstoffmenge anzeigt, ziemlich genau der gefundenen Roheisenmenge M entsprechen und wenn dieses der Fall ist, so soll man selbst dann, wenn das Roheisen nicht zu einem Korne zusammengegangen war, die Probe nach Berthier als richtig ansehen können. Man darf hierbei jedoch keine ganz scharfe Übereinstimmung der durch den Versuch gefundenen und der berechneten Eisenmenge erwarten. Das Erdenglas Nr. III empfiehlt Berthier als das leichflüssigste und da als anwendbar, wo wenig oder gar keine Gangarten vorhanden sind. Die feuerbeständigen Zuschläge wählt er unter Berücksichtigung der Qualität und Quantität der gefundenen Schlacke gebenden Bestandtheile des Erzes in der Art, dass die Schlacke bei der Probe eine dem Erdenglase Nr. III möglichst gleichkommende Zusammensetzung gewinnt.

Diese Methode Berthiers, die Roheisenprobe noch durch die Menge des bei ihr entweichenden Sauerstoffs zu controlieren, wird in Frankreich, wenigstens bei den Eisensteinsunter-

suchungen, welche durch berg- und hüttenmännische Schriften bekannt gemacht sind, fast ganz allgemein befolgt. In Bezug auf Genauigkeit in Bestimmung des wirklich im Eisensteine enthaltenen metallischen Eisens steht sie jedoch der nachfolgenden Methode von Fuchs nach. Aber Reductionsschmelzungen bei Ausschliessung aller nicht völlig feuerbeständigen Substanzen und bei Anwendung von genau gewogenen Mengen Quarz, kohlensaurer Kalkerde und Kieselthon, deren Zusammensetzung man genau kennt, haben noch den Vortheil, dass man dadurch eine Controle über die Menge und Beschaffenheit der auf obigem Wege ermittelten Schlacke gebenden Bestandtheile im Eisenerze erhält. Hat man nämlich die Zuschläge so gewählt, dass die möglichst leichtflüssigste Schlacke entstehen muss, wenn das durch die dokimastische Untersuchung gefundene Erdenverhältnis richtig ist: so hat man diese Controle in der Menge und namentlich in der Beschaffenheit der beim Schmelzen entstandenen Schlacke.

Diese Controle setzt eine genaue Kenntnis der Ofentemperatur beim Versuche voraus. Sowohl hiezu, als auch zur Anstellung der nachfolgenden Beschickungsproben für den Hohofenbetrieb ist eine Einrichtung erforderlich, welche die Erzielung einer stärkeren Hitze erlaubt, als die Ausführung der sub 1. beschriebenen Methode zur Untersuchung auf den Roheisengehalt gerade nöthig macht. Ein kräftiges Gebläse für die Esse oder ein sehr scharf ziehender Tiegelofen genügen jedoch vollständig.

§. 58. Eisenproben auf nassem Wege.

Allgemeines.

Es gehören hierher die Proben von Fuchs und Margueritte für nicht zu eisenarme Substanzen, sowie Herapath's und Ragsky's Methoden zur Bestimmung geringer Eisenmengen.

Die Methode, welche die genaueste dokimastische Bestimmung des in einem Eisenerze enthaltenen Eisens erlaubt und zugleich gestattet zu ermitteln, in welchem Oxydationszustande

sich das Eisen in ihm befindet, ist von Fuchs aufgefunden worden [1]).

A. Eisenprobe von Fuchs.

Verfahren.

Man löst 1 Probiercentner feingeriebener Substanzen (Eisenstein, Stabeisen, Roheisen &c.) in einem Überschusse von concentrierter Salzsäure auf, verwandelt durch vorsichtigen Zusatz von chlorsaurem Kali alles Eisenchlorür in Chlorid und treibt durch Kochen alles Chlor vollständig aus. Die nöthigenfalls filtierte Lösung wird dann mit soviel Wasser verdünnt, dass sie den Kolben bis über die Hälfte anfüllt. Hierauf bringt man genau gewogene blanke Streifen von Kupfer (1½—2 Probiercentner) hinein, verschliesst den Kolben mit einem mit einer engen Glasröhre versehenen Kork, erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden und erhält sie darin so lange, bis die anfänglich dunkelbraune oder gelbe Farbe in eine blassgelblich grüne oder hellblaugrüne übergegangen ist. Es ist alsdann in Folge der Bildung von Kupferchlorür alles Eisenchlorid zu Chlorür reduciert. Das Ende der Glasröhre wird dann luftdicht verschlossen und die Flüssigkeit etwas erkalten gelassen. Dann füllt man den Kolben mit heissem Wasser an, giesst die Flüssigkeit vom ungelösten Kupfer ab, wäscht dieses zunächst mit verdünnter Salzsäure, dann wiederholt mit Wasser ab und trocknet und wiegt es. Aus dem Gewichtsverlust lässt sich dann der Gehalt an Eisen berechnen, indem sich das Atomgewicht des Kupfers (31,7) zu dem des Eisens (28) verhält, wie die aufgelöste Kupfermenge zu der gesuchten Menge Eisen. 28 Eisen entsprechen 36 Eisenoxydul und 40 Eisenoxyd.

Löst sich ein Eisenerz schwer (manche Rotheisensteine) oder nur unvollständig in der Salzsäure auf (wie einige Silicate von Eisenoxyd, manche Thoneisensteine, eisenreiche Diorite und Granaten &c.), so muss das Erz zuvor durch Glühen mit kohlensaurem Natron-Kali (pag. 257) aufgeschlossen werden.

Theorie.

Diese Methode gründet sich darauf, dass chemisch reine

[1]) Erdmann's Journal für praktische Chemie, Bd. XVII., 160 und Bd. XVIII., 495, oder Dingler's polytechn. Journ., Bd. LXXIII., Heft 1

Salzsäure, wenn der Luft der Zutritt nicht gestattet wird, gar kein Kupfer aufzulösen vermag, dass sie aber davon, wenn Eisenoxyd hinzukommt oder vorher schon darin enthalten ist, einen diesem entsprechenden Theil auflöst.

Dabei wird einerseits Eisenchlorür, andererseits Kupferchlorür gebildet. $Fe^2 Cl^3 + 2 Cu = 2 Fe Cl + Cu^2 Cl$. Es reducieren demnach 2 Atom Kupfer (63,4 Theile) 1 Atom Eisenoxyd (80 Theile), worin 2 Atom Eisen (56 Theile) enthalten sind.

Es verhält sich also das doppelte Atomgewicht des Kupfers (63,4) zu dem Atomgewicht des Eisenoxydes (80), wie die aufgelöste Menge Kupfer (m) zu der zu suchenden Menge Eisenoxyd. Oder das einfache Atomgewicht des Kupfers (31,7) zu dem des Eisens (28), wie die aufgelöste Menge Kupfer (m) zu der zu suchenden des Eisens.

Störende Einflüsse.

Dieses sehr einfache Verfahren liefert nur in dem Falle unrichtige Resultate, wenn Arsensäure vorhanden ist oder sich gebildet hat, weil diese das Kupfer ebenfalls oxydiert und so eine Auflösung desselben in Salzsäure veranlasst. Dabei bedeckt sich das Kupfer mit schwärzlich grauen Schuppen von Arsenkupfer. In einem solchen Falle glüht man das Erz mit dem 3fachen seines Gewichtes entwässerter Soda, laugt die Masse aus und behandelt den Rückstand mit Salzsäure. Die Arsensäure ist mit Natron verbunden ins Filtrat gegangen. Hält das Eisenerz aber Titan, so muss die Zersetzung der sauren Eisenchloridlösung durch Kupfer nicht in der Siedehitze, sondern in einer niedrigen Temperatur ausgeführt werden, weil die Titansäure in der erhöheten Temperatur Sauerstoff an das Kupfer abgibt, sich in Titanoxydul umändert und als solches in Salzsäure auflöst. In einer niedrigen Temperatur findet die Reduction der Titansäure zu Titanoxydul durch Kupfer nicht statt, daher wird auch das Kupfer dann durch die Titansäure nicht oxydiert und von der Salzsäure auch nicht aufgelöst werden. Die gewöhnlichen Beimengungen der Eisenerze üben keinen nachtheiligen Einfluss aus und hindern eine genaue Bestimmung des Eisengehaltes nicht. Kieselerde, Thonerde, Kalkerde, Talkerde, Titanoxyd (bei der Zersetzung in niedriger Temperatur), Manganoxydul, Phosphorsäure und Schwefelsäure können ohne Nachtheil vorhanden sein, indem

in diesem Fall nicht mehr und nicht weniger aufgelöst wird, als wenn sie nicht vorhanden sind. Kupfer oder ein Kupferoxydsalz (Kupferchlorid) würden, wenn sie vorhanden sein sollten, natürlich ein falsches Resultat zur Folge haben.

Fuchs bezeichnet als Vorsichtsmassregeln zur Ausführung dieser dokimastischen Probe:

Vorsichtsmassregeln.

1. die Anwendung eines reinen Kupfers. 100 Theile Eisenoxyd verlangen 80 Theile Kupfer und 100 Theile metallisches Eisen 114 Theile desselben. Die Erfahrung zeigt, dass es gut ist, etwas mehr Kupfer zuzusetzen, um das zurückbleibende Kupfer, ohne solches zu zerreissen und zu zerbröckeln, gut abwaschen zu können.

2. die Salzsäure, welche rein und ziemlich concentriert sein muss, im Überschusse anzuwenden; einmal, damit sie während der Operation, bei welcher immer ein grosser Theil verdampft wird, bis an das Ende in hinreichender Menge vorhanden sei und das Kupfer bedecke, dann auch, damit das sich bildende Kupferchlorür durch sie aufgelöst erhalten werde. Man kann auch nöthigenfalls gegen das Ende der Operation etwas Salzsäure nachtragen; am besten in erwärmtem oder mit heissem, luftfreiem Wasser versetztem Zustande, vorausgesetzt, dass man nicht Titansäure in der Auflösung erwartet. (Über die Löslichkeit der Eisenerze in Salzsäure siehe pag. 269.)

3. hat man dafür zu sorgen, dass alles Eisen auf das Maximum der Oxydation gebracht ist, bevor das Kupfer eingetragen wird, weil sonst der Eisengehalt unrichtig zu niedrig gefunden werden würde. Salpetersäure ist dazu nicht anzuwenden, weil ein Überschuss derselben nur umständlich entfernt werden kann und durch sie dann ein Theil des Kupfers aufgelöst werden würde. Am bequemsten bewirkt man die Oxydation durch einen hinreichenden Zusatz von chlorsaurem Kali. Man wendet dieses Salz in Krystallen und nicht in Pulverform an, weil sonst die Einwirkung zu heftig ist, ein starkes Aufwallen der Flüssigkeit erfolgt und viel chlorige Säure wirkungslos verloren geht. Hierauf wird die Flüssigkeit zum Sieden gebracht und einige (3—4) Minuten darin erhalten, um alles Chlor zu verflüchtigen. Wenn die Flüssigkeit dann so weit abgekühlt ist, dass sie nicht mehr

siedet, kann man das Kupfer eintragen. Wenn man aber Titan in der Auflösung erwartet, so darf der Zusatz des Kupfers erst nach dem dem völligen Abkühlen geschehen. Rathsam ist es jedoch, besonders wenn viel Eisenoxydul vorhanden war, sich vor dem Einbringen des Kupfers zu überzeugen, ob es vollständig in Eisenoxyd verwandelt worden. Dieses geschieht dadurch, dass man mittelst eines Glasstabes einen Tropfen von der Flüssigkeit herausnimmt und in eine geringe Menge einer Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt. Wird diese dadurch braun gefärbt, so kann man überzeugt sein, dass sich alles Eisen auf dem Maximum der Oxydation befindet; wird sie aber bläulich, so ist es ein Zeichen, dass noch Eisenoxydul (Eisenchlorür) vorhanden.

4. Während der Operation ist dafür zu sorgen, dass die Luft nicht einwirken kann. deshalb muss man, wenn das Kupfer eingetragen ist, die Flüssigkeit so schnell als möglich zum Sieden bringen und dieses ohne Unterbringung fortsetzen. Darum muss man auch die Operation in einem mit einem durchbohrten Stöpsel versehenen Kolben vornehmen, der aber doch ziemlich geräumig sein muss, damit nicht bei dem bisweilen stattfindenden Aufstossen der Flüssigkeit etwas hinausgeschleudert wird. Ist Titansäure vorhanden, so erfolgt die Zersetzung am besten in einem verschlossenen Kolben in niedriger Temperatur.

5. Als Kennzeichen für die Beendigung der Operation dient die Farbe der Flüssigkeit. Bald nachdem das Kupfer zugesetzt worden, wird sie dunkelbraun; nach einiger Zeit hellt sie sich aber auf und wird blassgelblich grün. Wenn man bei fortgesetztem Kochen keine weitere Veränderung bemerkt, so kann man die Operation für beendigt ansehen. Bei der darauf folgenden Verdünnung mit Wasser zeigt sie sich bei Vorhandensein von viel freier Salzsäure wasserklar, bei weniger Salzsäure wird sie von ausgeschiedenem Kupferchlorür milchigt.

6. Um die Auflösung von dem unaufgelösten Kupfer zu entfernen, giesst man ausgekochtes heisses Wasser zu und füllt den Kolben ganz damit an. Dann giesst man sogleich alles ab und wiederholt dieses noch einmal. Zuletzt wird das rückständige Kupfer, welches, wenn die Zersetzung nicht in niedriger Tem-

peratur geschah, gewöhnlich einen bräunlichen oder schwärzlichen Anflug hat, mit verdünnter Salzsäure, dann Wasser sehr sorgsam abgewaschen. Bei dieser Reinigung kann man zweckmässig weisse weiche Leinwand oder eine Zahnbürste, mit welcher man das Kupfer gut und etwas stark abwischt, benutzen. Es darf dabei jedoch der dunkle Überzug — welcher feinzertheiltes Kupfer zu sein scheint, entstanden an der Oberfläche der Masse durch die auflösende Kraft des Eisenchlorides — nicht entfernt werden. Das Kupfer wird bei mässiger Stubenofenwärme rasch getrocknet und dann ausgewogen. In sehr vielen, ja selbst in den meisten Fällen genügt zur Bestimmung des in Säuren unlöslichen, Schlacke gebenden Rückstandes ein anhaltendes Digerieren des Eisenerzes mit Salzsäure. Wo dieses der Fall ist, wird man, soll noch eine genauere Eisenbestimmung vorgenommen werden, die Anwendung des Königswassers sehr zweckmässig vermeiden und statt dessen nur chemisch reine Salzsäure benutzen, da man dann die bei der Bestimmung des unlöslichen Rückstandes pag. 254 sub c. gewonnene Lösung auch noch zu der Behandlung mit metallischem Kupfer verwenden kann.

Bestimmung von Eisenoxyd und Eisenoxydul.

Sind in dem Eisenerz Eisenoxyd und Eisenoxydul zugleich enthalten und will man die Menge eines jeden bestimmen, so muss der Versuch zweimal gemacht werden; einmal vor der Oxydation und zum zweiten Male nach derselben. Bei dem ersten Versuche findet man nur die Menge des Eisenoxydes, welche bereits im Eisenerze enthalten war, weil das Kupfer nur das Eisenoxyd, aber nicht das Eisenoxydul in der Auflösung verändert. Zieht man nun die durch den ersten Versuch gefundene Eisenoxydmenge von dem Eisenoxyde ab, welches die Probe bei dem zweiten Versuche nach der Oxydation ergibt: so erfährt man durch den Rest diejenige Oxydmenge, welche auf Eisenoxydul reduciert werden muss, um den Gehalt des letzteren im Eisenerze zu finden. 100 Theile Eisenoxyd entsprechen 90 Theilen Eisenoxydul. Um die höhere Oxydation des Eisenoxyduls beim Auflösen durch Luftzutritt zu vermeiden, versieht man den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Korke. Durch die eine Öffnung leitet man durch eine bis etwa zur Mitte des Kolbens reichende Glasröhre, welche mit einem Gasentwicklungsapparate (pag. 85) in Verbindung steht, Kohlensäure zu, während die andere Öffnung

den Dämpfen den Austritt gestattet. Auch kann man statt Kohlensäure zuzuleiten von Zeit zu Zeit etwas doppelt kohlensaures Natron oder reinen Marmor zur Flüssigkeit thun. Die Bestimmung der Menge des Eisenoxyduls und Eisenoxyds in einem Eisenerze wird aber nach dieser Methode fehlerhaft, wenn dasselbe zugleich Manganoxyd oder Manganoxyduloxyd enthält, weil das Manganoxyd Veranlassung gibt, dass sich ein Theil des im Erze vorhandenen Eisenoxyduls während der Auflösung in Salzsäure höher oxydiert. (Vergl. hierüber noch die Manganerzprobe.)

Genauigkeit dieser Probe.

Löwe [1]) hat durch eine Reihe von Bestimmungen gezeigt, dass diese leicht auszuführende Probe zur Ermittelung des Eisengehaltes einer grossen Genauigkeit fähig sei, wofür auch noch spricht, dass Fuchs [2]) sich mittelst derselben überzeugte, dass Berzelius die stöchiometrische Zahl des Eisens zu gering angenommen habe, wie die neueren Äquivalentbestimmungen von Svanberg, Nolin und Berzelius selbst constatieren.

Kraut [3]) findet dagegen, dass Löwe's Resultate, wie die seinigen, auf Procente berechnet, Fehler von 1—3 Procent ergeben und glaubt, die Methode würde erst dann eine genaue sein, wenn man den Punct, wo die Eisenoxydlösung zu Oxydul reduciert ist, schärfer bestimmen könne. Nach Weeren [4]) muss man das 20—25fache Kupfer vom Eisen anwenden.

B. Titrierprobe von Margueritte [5]).

Theorie.

Diese Methode beruht darauf, dass man bestimmt, wie viel Masstheile einer Lösung von übermangansaurem Kali (Chamäleon) von gekanntem Gehalte durch die Eisenoxydullösung einer bestimmten Menge von Eisenerz &c. ihrer rothen Farbe beraubt

---

[1]) Erdm., Journ. f. prakt. Chem. LXI., 127.

[2]) Dingl., polyt. Journ. XCIII., 307.

[3]) Pharmaceut. Centralbl. 1854, p. 864.

[4]) Erdm., Journ. f. prakt. Chem. LXIV., 61.

[5]) Dingl., polyt. Journ. C., 381. — Berg- und hüttenm. Ztg. 1847, p. 140. — Schwarz, Massanalysen 1853, p. 55. — Mohr, Lehrb. d. chem.-analyt. Titriermethode 1855, p. 151. — Wöhler, prakt. Übungen in der chemischen Analyse 1853, p. 148.

werden, indem sich das Eisenoxydul auf Kosten des Chamäleons höher oxydiert, wobei letzteres seine Farbe verliert. 10 FeCl + KO, $Mn^2 O^7$ + 8 ClH = 5 $Fe^2 Cl^3$ + KCl + 2 MnCl + 8 HO. 1 Äq. = 1,980 Gramm krystallisiertes Chamäleon verwandelt das Eisenoxydul von 10 Äq. = 3,500 Gramm reinem Eisen in Oxyd.

Verfahren.

Man löst eine dem Eisen äquivalente Menge Eisenerz &c., nämlich 3,5 Gramm = 95,8 Probierpfund, in einem geräumigen Kolben unter Erhitzen in concentrierter Salzsäure auf, filtriert nur bei einer bedeutenden Menge Rückstand und kocht die etwas verdünnte Lösung so lange mit granuliertem eisenfreiem Zink, bis sie blassgrün geworden, also das Eisenoxyd in Oxydul übergegangen ist. Man erkennt diesen Punct daran, dass Rhodankaliumpapier mit einem Tropfen Eisenlösung im ersten Augenblick keinen rothen Fleck gibt. Man giesst hierauf die Lösung vom Zink ab, spült letzteres mit Wasser ab, verdünnt die Lösung mit dem Waschwasser und setzt aus einer in Cubiccentimeter eingetheilten Gay-Lussacschen Bürette (Taf. IV. Fig. 95) unter beständigem Bewegen so lange eine titrierte Chamäleonlösung hinzu, bis die gelbe Farbe, welche die Lösung annimmt, durch den nächsten Tropfen in Hellroth übergegangen ist. So lange die eingetröpfelte Chamäleonlösung schnell verschwindet, kann man ohne Gefahr stets zutröpfeln; wenn aber gebildete rothe Wolken langsam weggehen, so muss man mit dem Zutröpfeln behutsamer sein. Die rothe Farbe der Flüssigkeit pflegt einige Zeit nach dem Versuche zu verschwinden.

Während man gewöhnlich den Meniskus (pag. 239) abliest, so geschieht das Ablesen des Chamäleons wegen seiner intensiven Farbe, welche den concaven Bogen der Oberfläche der Flüssigkeit nicht warnehmen lässt, am Rande. Dieser tritt am besten wie eine gerade Linie hervor, wenn man sich mit dem Rücken gegen das Fenster stellt, die Bürette etwas seitlich ins volle Licht hält und ein weisses Papier hinter die Bürette bringt.

Wenn die Chamäleonlösung so titriert ist, dass 100 Cubiccentimeter davon 3,50 Gramm Eisen entsprechen, so drückt die Anzahl der verbrauchten Cubiccentimeter unmittelbar die Procente Eisen im Erze aus. Sollte das angewandte Zink eisenhaltig sein, so

müsste man nach dem beschriebenen Verfahren dessen Eisengehalt bestimmen, die Menge des zur Reduction des Eisenchlorids verbrauchten Zinkes ermitteln und dann den vom Zink herrührenden Eisengehalt von dem ganzen gefundenen Eisengehalt in Abzug bringen.

Bereitung des Chamäleons. Die Chamäleonlösung wird auf nachstehende Weise bereitet: Ein Gemenge von 8 Theilen sehr fein geriebenem, reinstem Braunstein, (strahligem Pyrolusit), mit 7 Theilen chlorsaurem Kali wird mit einer sehr concentrierten Lösung von 10 Theilen Kalihydrat in Wasser durchtränkt, und die feuchte Masse unter öfterem Umrühren mit einem Eisenspatel allmählig bis zur Dunkelrothgluth erhitzt. Bei zu starker Hitze würde sich das gebildete mangansaure Kali zersetzen. Wenn die ganze Masse nach etwa 1 Stunde oder länger schwach glüht und ein bröckliges Gemenge bildet, nimmt man den Tiegel aus dem Feuer und schüttet die noch heisse Masse in eine Kupferschale, stösst sie zu grobem Pulver und trägt sie in eine grosse Menge kochenden Wassers ein. Dabei bildet sich anfänglich eine grüne Lösung von mangansaurem Kali, diese geht aber bei fortgesetztem Kochen in übermangansaures Kali von rother Farbe und in Mangansuperoxydhydrat über, welches sich absetzt. $3\,MnO^3 = Mn^2O^7 + MnO^2$. Sobald die Lösung rein purpurroth geworden, lässt man sie absetzen und giesst nach etwa 12 Stunden die Flüssigkeit vom Bodensatz ab. Letzterer wird in hohen Glascylindern nochmals mit Wasser ausgewaschen und das Auswaschwasser zur Verdünnung der concentrierten Lösung benutzt.

Ist beim Glühen des obigen Gemenges die Hitze zu schwach, so bleibt chlorsaures Kali unzersetzt, welches, das Chamäleon verunreinigend, beim Versuche störend wirken kann. Man stellt deshalb besser das Chamäleon dadurch dar, dass man in Ätzkali welches in einem Silbertiegel geschmolzen ist, fein geriebenen Braunstein einträgt und die Masse nachher mit Wasser bis zum Erscheinen der schön rothen Farbe auskocht.

Die Lösung wird nun titriert, d. h. ihr Oxydationsvermögen quantitativ bestimmt. Man löst 3,5 Gramm reinen, weichen, feinen Eisendrath (nicht starken, stahlartigen Klaviersaitendraht) in einem geräumigen Kolben, der mit Stöpsel und ausgezogenem Glasrohr versehen ist, in concentrierter Salzsäure oder verdünnter Schwefel-

säure mit Hülfe der Wärme auf, verdünnt mit dem vielfachen Volum kalten ausgekochten Wassers und lässt die Chamäleonlösung bis zur Entstehung einer röthlichen Färbung zutropfen. Nachdem die verbrauchte Menge abgelesen worden, verdünnt man die ganze Lösung genau mit soviel Wasser, dass 100 Cubiccentimeter davon 3,5 Gramm Eisen entsprechen.

Störende Einflüsse.

Kupferoxydulsalze, arsenige Säure und organische Substanzen, welche von der Chamäleonlösung oxydiert werden, machen die Probe ungenau. Erstere müssen zuvor durch Zink ausgefällt werden. Die Lösung bewahrt man zum Schutz gegen organische Substanzen in wohlverschlossenen Gefässen im Dunkeln auf und überzeugt sich von Zeit zu Zeit von ihrem Titre. Eine gewöhnliche Quetschhahnbürette (pag. 93) ist wegen des Kautschuks nicht anwendbar, man müsste denn den Quetschhahn oben an der Bürette anbringen. Eine solche Bürette lässt jedoch leicht Tropfen fallen. Bei Anwendung der Taf. IV. Fig. 95 abgebildeten Bürette darf die Chamäleonlösung mit dem Korke nicht in Berührung kommen. Am besten bläst man durch die kurze Röhre im Stöpsel die Chamäleonlösung durch das Ausgussrohr aus.

Diese Probe gibt sehr genaue Resultate, steht aber in Betreff der Einfachheit der Fuchsschen Probe nach. Die Chamäleonlösung ändert unter allmähligem Absatz von Manganoxyd ihr Titre und muss deshalb oft mit Eisen titriert werden.

C. Colorimetrische Eisenprobe.

Theorie.

Die nachstehende, von Herapath [1]) angegebene colorimetrische Probe gestattet eine schnelle approximative Bestimmung geringer Eisenmengen und ist der colorimetrischen Kupferprobe von Heine (pag. 223) nachgebildet. Dieselbe beruht auf der Eigenschaft der Eisenchloridlösungen, mit einer Lösung von Schwefelcyankalium (Rhodankalium), C^2NK, S^2, zusammengebracht, eine lebhaft blutrothe Färbung von Eisenschwefelcyanid hervorzubringen. Aus der Quantität und Farbenintensität einer Lösung der zu untersuchenden Substanz lässt sich der Eisengehalt ermitteln, wenn man die Lösung mit Normalflüssigkeiten von bestimmter Farbenintensität, welche einem gekannten Eisengehalte entsprechen, vergleicht. Die Anwesenheit der Oxydsalze des

---

[1]) Erdm., J. f. pr. Chem. LVI., 255.

Kupfers, Nickels und Kobalts machen die Reaction unsicher, indem diese mit Schwefelcyankaliumlösung auch gefärbte Lösungen geben und zwar respective braune, grüne und rothe. Kupferoxydulsalze werden von dem Rhodankalium als $Cu^2 S^2Cy$ (Rivot's Kupferprobe) gefällt, die andern Metalle sind unschädlich. Eisenoxydullösungen werden durch Rhodankalium blaugrün gefärbt.

Normallösungen.

Die Anfertigung der Normallösungen [1]) geschieht auf die Weise, dass man verschiedene Mengen reinen Eisendraht (8, 4, 2, 1 und ½ Probierpfund oder resp. 292,32 — 146,16 — 73,08 — 36,54 — 18,27 Milligramm) in reiner Salzsäure auflöst, zur Verwandlung des Eisenchlorürs in Chlorid etwas chlorsaures Kali zusetzt und die Lösung zur Austreibung des Chlors einige Zeit erhitzt (Salpetersäure ist als Lösungsmittel nicht anwendbar, weil dieselbe die zu erzeugende rothe Flüssigkeit durch Zerstörung des Schwefelcyans entfärbt). Hierauf setzt man zur erkalteten Lösung so lange Schwefelcyankaliumlösung, bis dieselbe an Intensität nicht mehr zunimmt, verdünnt die geröthete Flüssigkeit in einem Messgefässe (z. B. bis zu 8 Unzen = 244 Cubiccentimeter Flüssigkeit) mit Wasser und bewahrt die auf diese Weise dargestellte Normallösung mit bestimmten Eisengehalten und verschiedener Farbenintensität, wie bei der Heine'schen Probe, in wohlverschlossenen oblongen Gläsern im Dunkeln auf, welche eine schärfere Bestimmung der Farbenintensität zulassen, als Cylinder.

Über 8 Probierpfund hinauf werden die Nüancen zu tief, um eine hinreichend genaue Vergleichung vornehmen zu können.

Verfahren.

Die Bestimmung des Eisengehaltes in einer Substanz geschieht auf die Weise, dass man einen Prociercentner davon, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali, in Salzsäure löst, etwas Schwefelcyankalium hinzusetzt, wenn nöthig, filtriert, das Volumen des Filtrates (z. B. nach Unzen) bestimmt und die Intensität desselben mit der der Normalflüssigkeiten vergleicht. Ist die Probeflüssigkeit dunkler als die dunkelste Normalflüssigkeit,

---

[1]) Mittheilungen des Clausthaler Vereins Maja, herausgegeben von B. Kerl und B. Osann. Halle 1856, Heft 1, p. 13.

so muss sie so lange mit Wasser verdünnt werden, bis sie an Intensität einer der Normalflüssigkeiten gleicht. Hätte man z. B. 6 Unzen Flüssigkeit von einer Intensität erhalten, welche der Normallösung mit 8 Pfd. Eisen (in 8 Unzen) entspricht, so ergibt sich der gesuchte Eisengehalt nach der Proportion 8:8 = 6:x = 6 Pfd. im Centner.

Wird die Probesubstanz von Salzsäure nicht zersetzt (z. B. manche Hohofenschlacken), so muss sie vorher durch Schmelzen mit dem 3fachen kohlensauren Kali-Natron (13 Kali- und 10 Natronsalz) aufgeschlossen, die Masse in Wasser aufgeweicht, in Salzsäure bei Zusatz von chlorsaurem Kali gelöst, zur Trockne verdunstet, in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, die Kieselerde abfiltriert, ausgewaschen und das Filtrat mit Rhodankalium behandelt werden.

Beurtheilung der Probe.

Diese Probe ist nicht praktisch, indem die Musterflüssigkeiten oft schon kurze Zeit nach ihrer Bereitung ihre Nüancen wechseln und heller werden, selbst bei der Aufbewahrung im Dunkeln. Nach Müller [1]) ändert sich die Färbung je nach dem Gehalt an freier Säure und freiem Rhodankalium, und zwar nüanciert dieselbe mehr in Roth, je mehr Säure vorhanden ist, während der Farbenton um so brauner wird, je weniger Säure man anwendet. Ein Überschuss an Rhodankalium entfärbt die Lösung um so leichter, je weniger Säure vorhanden ist.

Modificationen dieses Verfahrens.

Ragsky [2]) hat das Verfahren, wie Jacquelain und von Hubert das Heinesche, auf die Bestimmung jedes beliebigen Eisengehaltes ausgedehnt. Man löst nach demselben 1 Gramm Probesubstanz unter Zusatz von chlorsaurem oder chromsaurem Kali in Salzsäure und verdünnt die Flüssigkeit in einer graduierten Röhre mit Wasser bis auf ein Volumen von 500 Cubiccentimetern. Zur Ermittelung des Farbentones wendet man zwei vollkommen gleiche Gefässe an, deren jedes ein Liter fasst. In das eine, welches zur Vergleichung dient, bringt man eine 20 Milligramm Eisen enthaltende Lösung mit dem nöthigen Schwefelcyankalium

---

1) Bergwerksfreund XIX., 7.

2) Jahrb. d geolog. Reichsanstalt 1852, Nr. 4. — Berg- und hüttenm. Ztg. 1854, Nr. 34, p. 280.

und füllt es bis zum Theilstrich mit Wasser. In das zweite kommt die Lösung einer gleichen Menge Schwefelcyankalium, welcher man so viel von der sauren Lösung der Probesubstanz zusetzt, bis sie, ebenfalls auf 1 Liter verdünnt, mit dem ersten einen vollkommen gleichen Farbenton darbietet. Hätte man hierzu z. B. 50 Cubiccentimeter der Erzlösung nöthig gehabt, so müssen diese ebenfalls 20 Milligramm Eisen enthalten. 1 Gramm der Substanz enthält demnach 200 Milligramm = 20 Proc. Eisen.

Diese Probe ist nicht genauer, wohl aber mislicher und umständlicher, als die Fuchssche Eisenprobe. Das Schwefelcyankalium wird nach Liebig auf nachstehende Weise bereitet:

Bereitung von Schwefelcyankalium.

Man erhitzt 46 Theile geröstetes Blutlaugensalz, 17 Theile kohlensaures Kali und 32 Theile Schwefel, bis die Masse ruhig und klar fliesst, glüht zuletzt gelinde, um das gebildete unterschwefligsaure Kali zu zerstören, kocht die erkaltete Masse mit Weingeist aus und filtriert. Während auf dem Filter Doppeltschwefeleisen und schwefelsaures Kali zurückbleiben, liefert das wasserhelle Filtrat Krystalle von Schwefelcyankalium. Es ist zweckmässig, dieselben nicht in grösserer Menge aufzulösen, sondern im festen Zustande aufzubewahren, weil sich die Lösung allmählig unter Bildung von Ammoniak zersetzt. Das Rhodankalium ist narkotisch giftig, wie Blausäure.

§. 59. Beschickungsproben für den Hohofenbetrieb.

Zweck.

Man bezweckt bei diesen Untersuchungen durch kleine Schmelzproben zu erfahren, wie sich für den Betrieb des Hohofens gattierte (d. h. unter einander vermengte) und beschickte (d. h. nöthigen Falles noch mit Flusszusätzen versehene) Eisenerze beim wirklichen Verschmelzen in demselben verhalten werden und zwar einmal, ob Schlackenmenge und darstellbarer Roheisengehalt in einem passenden Verhältnisse zu einander stehen, dann aber besonders, ob die zu erwartenden Schlacken einen erwünschten Grad von Schmelzbarkeit haben; oder ist letzteres nicht der Fall, welche erdigen Körper und welche Mengen derselben man am zweckmässigsten der Beschickung zu-

setzen muss, um dieses Ziel am sichersten und vollständigsten zu erreichen.

Durch den Hohofenprocess will man aus gegebenen Eisensteinen bei dem geringsten Brennmaterialverbrauche die möglichst grösste Menge Roheisen erzeugen. Abgesehen von anderen Hülfsmitteln, welcher man sich zur Erlangung dieses Zweckes bedient, richtet sich also die Erreichung desselben einmal nach der Reichhaltigkeit der Beschickung, dann aber auch nach der grössern oder geringern Leichtflüssigkeit derselben. Es kann sehr wohl der Fall eintreten, dass man zu derselben Roheisenproduction aus einer reichhaltigen aber strengflüssigern Beschickung weit mehr Kohlen verbraucht, als aus einer ärmeren, aber leichtflüssigeren Beschickung.

Die Beschickungsproben bezwecken nun, diejenige Gattierung und Beschickung aufzufinden, bei denen obiges Ziel am besten erreicht wird. Sie können jedoch für den Hohofenbetrieb selbst nur ein Anhalten geben, keinesweges aber entscheidend sein, weil die Umstände, unter denen die Beschickungsproben nur vorgenommen werden können, von dem wirklichen Betriebe abweichen. Man wird also beim Hohofenbetriebe selbst, ehe man die Beschickung für ihn ganz feststellt, die Schmelzproben fortsetzen müssen. Beim Anlassen des Hohofens wählt man — vorausgesetzt, dass man durch einen älteren Betrieb nicht schon im Reinen mit diesen Fragen ist — die durch die Beschickungsproben gefundene passendste Zusammensetzung der Beschickung; untersucht aber dann später durch Änderungen derselben beim Hohofenbetriebe selbst, ob sie wirklich die angemessenste ist oder ob sie noch modificiert werden muss.

Allgemeines. Bevor man die Beschickungsproben beginnt, muss man die Eisensteine sowohl auf den darstellbaren Roheisengehalt, als auch auf die Schlacke gebenden Bestandtheile dokimastisch untersucht haben, wenn man sie nicht aufs Gerathewohl anzustellen und dadurch bis fast ins Unendliche auszudehnen beabsichtigt.

Man hat noch zu beachten, dass etwa 55 Procent Roheisen aus einer Beschickung ziemlich das Höchste ist, was man des übrigen Hohofenbetriebes wegen zulassen kann. Eine Hohofen-

beschickung, die weniger als 22—25 Procent Roheisen liefert, möchte nicht mehr vortheilhaft sein.

Es ist gar wohl möglich, dass sich aus den vorhandenen Eisensteinen zwei oder mehrere verschiedene Beschickungen zusammensetzen lassen, von denen die eine z. B. mehr für Rohstahleisen, die andere mehr zum Giessereibetriebe &c. passt und bestimmt ist. Derartige Untersuchungen gehören aber bereits ganz in das Gebiet der Hüttenkunde und diese und ähnliche Fragen müssen bereits erledigt sein, auch muss man bestimmt haben, welche von den Eisensteinsgattungen, über die man verfügen kann, in die Beschickung eingehen sollen, deren zweckmässigste Zusammensetzung man durch die Beschickungsproben suchen will.

Hat man — bedingt durch den Grubenbetrieb, Schwefel- und Phosphorgehalt, Gestehungskosten oder durch ähnliche Umstände — Gründe, von dem einen oder dem andern Eisensteine möglichst viel, von einem andern möglichst wenig zur Beschickung zu nehmen, so müssen diese Data vor Anstellung der Beschickungsproben ebenfalls bekannt sein.

Für die Beschickungsproben berücksichtigt man dasjenige, was in dem spätern Abschnitte über die Schm[illegible]lzbarkeit verschiedener Silicate angeführt werden soll, [illegible] gerade nur dieses zu einer richtigen Mengung (Gattierung) [illegible] verschiedenen Eisensteine, wie zur Erkennung des dann noch etwa nöthigen Erdenzusatzes führen kann. Man behält eine möglichst reiche Beschickung und alle sonst wünschenswerthen Nebenbestimmungen fortwährend im Auge und sucht die unter den vorhandenen Umständen möglichst leichtflüssige Schlacke.

Alle Beschickungsproben werden in Kohlentiegeln angestellt und wie zu Roheisenproben hergerichtet. Eisenstein und etwa nöthige erdige Flusszusätze werden genau vermengt, aber ihnen niemals Kohlenstaub zugesetzt. Man lässt auch jetzt die dünne bedeckende Lage von Flussspath zwischen der in den Tiegel gebrachten Beschickung und der überdeckenden Schicht von Kohlenstaub weg. Dass man sich aller Zusätze zu enthalten hat, welche nicht wirklich unter den localen Verhältnissen beim Hohofenbetriebe angewendet werden können, versteht sich von selbst.

Die Temperatur, welcher man die Beschickungsproben aus-

setzt, muss etwas höher sein, als man sie zur Anstellung der gewöhnlichen Proben auf Roheisen bedarf. Eine aus 56 Kieselerde, 14 Thonerde und 30 Kalkerde bestehende Schlacke muss in ihr leicht und vollständig zum guten Flusse gelangen.

Bemerkt muss noch werden, dass man nicht ängstlich nach einer stöchiometrisch richtigen Zusammensetzung der Schlacken zu streben hat, da Analysen guter Hohofenschlacken nachgewiesen haben, das nicht immer diejenigen Schlacken die besten sind, welche genau nach einfachen stöchiometrischen Zahlen zusammengesetzt sind; darin aber stimmen alle hüttenmännischen Erfahrungen überein, dass sie für die Richtigkeit dessen Beweise liefern, was in dem Abschnitte über die Schmelzbarkeit der Silicate angeführt werden wird.

Vierter Abschnitt.

Proben auf Silber.

§. 30. Classification der Silberproben.

Die Ermittelung des Silbergehaltes in Erzen, Hüttenproducten &c. kann auf trockenem und auf nassem Wege geschehen.

Trockene Silberproben.

Die Silberproben auf trockenem Wege gehören zu den ältesten und genauesten, welche die Probierkunst besitzt. Zu ihrer richtigen Ausführung ist besonders Aufmerksamkeit und Übung erforderlich, dann noch eine gehörige Wahl des Untersuchungsweges für den bestimmten speciellen Fall. Sämmtliche Proben auf trockenem Wege laufen darauf hinaus, das im Probiergute enthaltene Silber an Blei zu binden und aus dem silberhaltigen Blei (Werkblei) das Blei durch einen Oxydationsprocess (Abtreiben) zu entfernen, welcher in einem porösen Gefässe (Capelle) vorgenommen wird. Letzteres saugt das gebildete Bleioxyd nebst fremden Oxyden ein, während das Silber zurückbleibt.

Dieses Verfahren ist mehrfachen Ursachen von Irrthümern

unterworfen, wohin hauptsächlich die Silberverluste gehören, welche durch die Verflüchtigung des Silbers und durch seine Oxydierbarkeit entstehen.

Flüchtigkeit des Silbers. Das Silber ist an und für sich etwas flüchtig und gibt, wenn es dampfförmig mit der Luft in Berührung kommt, einen rothen Rauch (Löthrohrverhalten). Häufig wird das Silber durch gewisse andere Substanzen, die bei erhöhter Temperatur flüchtig werden, zur Verflüchtigung disponiert, besonders durch die mit dem Silber oft vorkommenden Verbindungen von Arsen, Antimon, Zink und Blei, sowie durch eine Beimengung von Kochsalz, wie dies die Versuche von Plattner [1]), Malaguti und Durocher [2]), Klasek [3]) u. A. dargethan haben.

Das Silber ist an und für sich schwer oxydierbar, wird aber durch überschüssig vorhandenes Bleioxyd oxydiert, verharrt mit diesem im Oxydationszustande und geht gemeinschaftlich damit

Capellenzug. in die Capelle, wodurch der Silberverlust durch Capellenzug entsteht. Dieser Verlust nimmt mit dem Silbergehalte des Probiergutes zu, lässt sich dagegen bei geringen Silbermengen, wie Malaguti's und Durochers Versuche (c. l. p. 5) ergeben haben, kaum ermitteln. Derselbe wird bei silberarmem Probiergut und namentlich bei merkantilischen Erzproben nicht in Anrechnung gebracht wegen des Silberverlustes bei der Zugutemachung der Erze auf Silber im Grossen sowohl, als auch wegen des unvermeidlichen Capellenzuges beim Probieren der ausgebrachten Brandsilber; dagegen aber findet er Berücksichtigung bei den silberreichen Legierungen nach Tabellen, deren Zusammenstellung sich auf die Resultate von genauen Versuchen gründet (siehe bei den Feinproben).

Nach Plattner [4]) ist der Capellenzug bei einem Gehalte von 1 Procent Silber zwar auf der Waage gar nicht merklich,

---

[1]) Berg- u hüttenm. Ztg. 1854, p. 125. — Bergwerksfreund XVII, 706. — Kerl, metallurg. Hüttenkunde I., 42.

[2]) Malaguti und Durocher, über das Vorkommen und die Gewinnung des Silbers. Deutsch von Hartmann. Quedlinburg 1851.

[3]) Österr. Zeitschr. 1856, p. 5. — Bergwerksfreund XIX., 33.

[4]) Plattner, Probierkunst mit dem Löthrohre 1853, p. 545, 548.

wird es aber, je grösser das auszuwiegende Silberkorn ist und, nach Procenten berechnet, nimmt er wieder zu, je kleiner das Silberkorn ist.

Nach Bodemann beträgt der Capellenzug bei Erzen von einigen Loth Silber im Centner 2—5 Procent des Silbergehaltes. Zur St. Andreasberger Silberhütte nimmt man den Capellenzug nach Seidensticker nach Procenten des aus den Silbererzen erhaltenen Silberkornes an zu

4 Procent	bei	1¼—4	Loth Silber im Centner Erz.
3 „	„	4¼—8	
2 „	„	8¼—16	
1 „	„	16¼—24	
¾ „	„	24¼—480	

Auf die Grösse des Capellenzuges üben einen wesentlichen Einfluss noch ein die beim Abtreiben angewandte Bleimenge und Temperatur, sowie die grössere oder geringere Porosität der Capellen.

Wird die in die Capelle gesogene Glätte durch eine Bleiprobe reduciert und das gewonnene Blei von mehreren solchen Proben gesammelt, dann ohne Zusatz von Probierblei verschlackt und abgetrieben, so kann man die Grösse des Capellenzuges bestimmen. Es findet zwar bei diesem Abtreiben abermals ein Verlust an Silber durch Capellenzug statt, allein der Betrag desselben ist auf die ganze in der Legierung befindliche Silbermenge berechnet zu gering, als dass er noch Beachtung verdiente.

Beim Abtreiben im Grossen wird zwar auch Silber durch die Glätte in die Herdmasse mitgezogen, allein durch Zutheilung des Herdes an die Schmelzarbeiten wird das darin enthaltene Silber grösstentheils gewonnen, das Ausbringen ist somit grösser, als es nach der Probe, wobei der Capellenzug nicht in Rücksicht gezogen wird, sein sollte. Es erwächst demnach der Hütte durch den Capellenzug ein Remedium (pag. 159).

Obgleich die trockene Silberprobe nach Vorstehendem den Silbergehalt um eine veränderliche Menge zu gering angibt, so gewährt sie doch einen so hohen Grad von Genauigkeit, wie kaum eine andere Metallprobe auf trockenem Wege, indem sich

nach derselben, wie Malaguti's und Durochers Versuche unter Anderem erwiesen haben, die geringsten Silbermengen nachweisen lassen, die jeder Wägung und Messung entgehen ($^1/_{100}$ Milligramm). Je höher der Silbergehalt in Erzen, desto unsicherer wird die Probe.

Nasse Silberprobe.

Dieses Verfahren, worunter man gewöhnlich die Bestimmung des Silbers mittelst einer titrierten Kochsalzlösung nach Gay-Lussacs Anweisung versteht, lässt bei geringeren Silbergehalten grosse Irrthümer zu oder gibt gar keinen Silbergehalt an, gestattet aber eine genauere Ermittelung als der trockene Weg in silberreicheren Substanzen (Legierungen), welche sich leicht in Auflösung versetzen lassen. Es wird deshalb dieses Verfahren gewöhnlich nur behuf monetarischer Untersuchungen, in Münzen angewandt, zur genauen Ermittelung des Silbergehaltes in mit Kupfer legiertem Silber.

Wie bereits angeführt, beruht die Probe auf der Ausfällung des in Lösung gebrachten Silbers als Chlorsilber durch eine titrierte Kochsalzlösung. Da Chlorsilber in Kochsalzsolution etwas löslich ist (resp. 1 Theil in 60 Theilen), so werden geringe Silbermengen, z. B. $^1/_{2000}$, durch letztere gar nicht gefällt. Zwar löst sich bei silberreicheren Substanzen auch ein Theil Chlorsilber im Kochsalz, allein der dadurch entstehende Verlust wird verschwindend klein. Derselbe richtet sich wesentlich nach dem ganzen Volumen der Lösung und bei gleichem Volumen bleibt er bei verschiedenen Silberlösungen fast gleich, woraus hervorgeht, dass der Gehalt um so genauer bestimmt wird, je mehr Silber im Probiergute enthalten ist.

Classification der Silberproben.

Die in Anwendung stehenden Silberproben lassen sich in folgende Abtheilungen bringen:

A. Proben auf trockenem Wege.

I. Erze und Hüttenproducte, welche keine Legierungen sind.

A. Ansiedeprobe für reichere und ärmere Substanzen. (Gediegen Silber, Antimonsilber Ag^6Sb und Ag^4Sb mit resp. 84 und 77 Procent Ag; Tellursilber Ag Te mit 61 Procent Ag; Silberglanz Ag S mit 87 Procent Ag; Sprödglaserz

6 Ag S, Sb S³ mit 70,4 Procent Ag; lichtes Rothgiltigerz 3 Ag S, As S³ mit 65,4 Procent Ag; dunkles Rothgiltigerz 3 Ag S, Sb S³ 59 Procent Ag; lichtes und dunkles Silberfahlerz mit resp. 5,7 und 18—31,8 Procent Ag; Silberkupferglanz Cu²S, Ag S mit 53 Procent Ag; Polybasit 9 [Cu²S, Ag S] [Sb S³, As S³] mit 72 bis 94 Procent Ag; silberhaltige Blei-, Kupfer-, Zink-, Arsenerze, Leche, Speisen, Schlacken &c.)

B. Schmelzproben für bleireiche, silberärmere Erze, z. B. Oberharzer Bleiglanzschlieche.

C. Schmelzproben für silberarme kiesige Erze z. B. Schwefelkies, Magnetkies &c.

D. Schmelzproben für silberärmere erdige Substanzen (Fluthafter, Schlacken &c.).

II. Legierungen.

A. Silberärmere Legierungen (Gaarkupfer, Schwarzkupfer, Messing &c.).

B. Silberreichere Legierungen des Silbers, namentlich mit Kupfer (Münzproben, Feinproben).

B. Proben auf nassem Wege.

A. Titrierprobe von Gay-Lussac für silberreiche Legierungen des Silbers mit Kupfer (Münzproben).

B. Sonstige Proben auf nassem Wege.

Erstes Kapitel.

Silberproben auf trockenem Wege.

I. Proben für Erze und Hüttenproducte, welche keine Legierungen sind.

§. 61. Die Ansiedeprobe für silberärmere und reichere Erze.

Perioden.

Diese Probe zerfällt in 2 Perioden, nämlich erstens in das Einschmelzen des Probiergutes mit metallischem Blei, wobei das

Silber vom Blei aufgenommen wird, und das Verschlacken des überschüssigen Bleies und fremder Beimengungen, und zweitens in dem Abtreiben des silberhaltigen Bleies oder der Scheidung des Silbers vom Blei.

Beschickung. Ein Centner des Erzes &c. wird mit 8 Centner Kornblei (Probierblei, pag. 124) in der Art vermengt, dass etwa die Hälfte des Bleies mit dem Erze in einem Ansiedescherben (Taf. III. Fig. 63) vermengt und mit dem Rest Blei gleichmässig überdeckt wird. Je nach der Natur der Beimengungen sind noch Zuschläge erforderlich, und zwar je nachdem erstere metallischer (Zinkblende, Schwefelkies &c.) oder erdiger Natur sind. Die erdigen Substanzen zerfallen wieder in basische (Kalkspath, Braunspath, Schwerspath, Flussspath &c.) oder saure (Quarz, Silicate, Thonerde, Aluminate &c.). Silbererze, welche viel erdige Gangarten enthalten, nennt man wohl Dürrerze, und kommen gleichzeitig damit Schwefelungen vor, so bezeichnet man sie mit kiesig, blendig &c. Die Zuschläge bestehen hauptsächlich in Borax, Quarz oder Glas. Basische und sehr strengflüssige Erze verlangen den meisten Borax (bis 50 Procent), welcher die Basen aufnimmt und die gebildeten Verbindungen leichtflüssiger macht; saure Erze bedürfen nur eines geringen oder gar keines Boraxzusatzes, obgleich eine geringe Menge davon (etwa 10 Procent) als Fluss beförderndes Mittel nicht schadet. Man rührt den Borax mit dem Erze zugleich um, oder gibt ihn als Decke obenauf. Zu viel Borax wirkt nachtheilig, besonders bei schwefel- und arsenreichen Substanzen, weil alsdann vom Anfange an die Schlackendecke zu gross wird und sich nicht hinreichend Bleioxyd zur Zerlegung der Schwefelmetalle bilden kann. In Folge dessen bleiben silberhaltige Oxysulphurete in der Schlacke zurück. Bedarf man eines bedeutenden Boraxzusatzes, z. B. bei Gegenwart von viel Zinn, Zink, Kalkerde &c., so muss ein Theil davon nachgesetzt werden, ehe man zuletzt heiss thut, namentlich auch bei einem hohen Eisengehalte.

Bei Erzen, welche keine oder äusserst wenig Kieselerde, frei oder gebunden enthalten, ist ein Zusatz von einigen Probierpfunden Glas oder Quarz anzurathen, da durch dieselben ein zu schnelles Durchfressen der sich bildenden Bleiglätte durch

den Ansiedescherben entgegengewirkt wird. Dieselben können entweder gleich oder später, wie der Boraxzusatz gegeben werden. Auch überzieht man den Scherben wohl mit einer dünnen Quarz- oder Glaslage. Bei guten Ansiedescherben ist ein solcher Zusatz überall nicht erforderlich.

Die Menge des Bleizusatzes richtet sich danach, ob die Erze wenig oder viel Substanzen, namentlich Schwefelungen, beigemengt enthalten, deren Bestandtheile durch Luft oder Glätte schwierig zersetzt werden. In vielen Fällen genügt das Verhältnis von 1 Centner Erz zu 8 Centner Blei; bei einem bedeutenden Gehalte an Zinkblende und Schwefelkies steigt man auf das 12—16fache, bei viel Kupfer- und Zinnverbindungen auf das 20—30fache, bei Nickel- und Kobaltverbindungen noch etwas höher, wofern man dieselben zuvor nicht mit 10 Theilen Glätte und 2 Theilen Salpeter schmilzt. Nickelspeise muss mit dem 16fachen Blei 2—3mal verschlackt werden. Im Allgemeinen ist auch um so mehr Blei anzuwenden, je mehr Kieselerde &c. vorhanden und je länger die Entschwefelung dauern muss. Ein zu grosser Bleizusatz verlängert die Operationen und erhöht in Folge dessen den Bleiverlust. Auf den Freiberger Hütten siedet man die Erze gewöhnlich mit dem 10—15fachen, auf den Harzer Hütten mit dem 8fachen Kornblei an. Der Silbergehalt desselben wird, wenn er verschwindend gering ist, nicht in Anrechnung gebracht (Freiberg), oder man verschlackt und treibt dieselbe Menge Blei, welche zu der Probe verwandt wurde, ab und legt das erfolgende Silberkorn zu den Gewichten beim Auswägen des Probekorns (Harz). Das Freiberger Probierblei (pag. 123) enthält im Centner 0,09 bis 0,01 Pfundtheile, das Harzer $\frac{1}{8}$ Loth Silber im Centner. Von reichen Silbererzen, z. B. Rothgiltigerz, Antimonsilber [1]) &c. wiegt man gewöhnlich nur 25—50 Probierpfund mit dem 16- bis 32fachen Blei ein und gibt den erforderlichen Boraxzuschlag.

Verschlacken oder Ansieden.

Die beschickten Ansiedescherben werden in die stark rothglühende Muffel gestellt und diese, um das Blei schnell in Fluss

---

[1]) Bonsdorf über das Abtreiben des Antimons vom Silber. Karst, Arch. 1. R VI., 426.

zu bringen, mit vorgelegten abgeäthmeten Kohlen verschlossen. Sobald das Blei in dünnen Fluss geratben ist, bemerkt man, wie das Erz vermöge seines leichtern specifischen Gewichts sich auf die Oberfläche des Metallbades gehoben hat und hier verröstet. Die sich von der Probe erhebenden Dämpfe lassen durch ihr Ansehen oder ihren Geruch häufig mit Sicherheit auf die Natur der durch die Röstung sich entfernenden Körper schliessen. Schwefel erzeugt hellgraue, Zink dicke weisse, Arsen graulich weisse, Antimon bläuliche Dämpfe.

Das zu untersuchende Erz vor dem Ansieden einer besondern Röstung zu unterwerfen, ist nicht nur unnöthig, sondern sogar völlig zweckwidrig, weil bei einer besondern Röstung einem geringen Verluste durchaus nicht vollständig vorgebeugt werden kann.

Nach 15—20 Minuten pflegt die Oberfläche des Probiergutes mehr oder weniger glatt geworden zu sein, es hat sich flüssige Schlacke gebildet, welche das geschmolzene, röthlich weiss glühende Metall, von dem starke Bleidämpfe aufsteigen, an der Peripherie vollständig umgibt. Die Zeit, welche diese Schmelzung verlangt, ist nach Beschaffenheit der Proben verschieden; bei sehr strengflüssigen Proben können bis 30—35 Minuten erforderlich werden, gewöhnlich reicht die obige Zeit aus.

Die Muffel wird nun fast ganz geöffnet, die Züge geschlossen und durch den Zutritt der Luft eine Verschlackung des Bleies und anderer verschlackbarer Bestandtheile so lange veranlasst (etwa 10—15 Minuten), bis die Schlacken durch weitere Oxydation des Bleies sich so weit angehäuft haben, dass sie das Metall völlig oder fast ganz überdecken. Dann gibt man zuletzt noch einmal ein kurzes starkes Feuer (circa 5 Minuten), um die Schlacken recht dünnflüssig zu machen und mechanisch eingeschlossenes Blei abzuscheiden.

Im Allgemeinen ist es vorheilhaft, die Verschlackung möglichst weit zu treiben, weil erfahrungsmässig bei dieser Operation weniger Silber verloren geht, als bei dem darauf folgenden Abtreiben, wenn der Bleikönig grösser ist. Doch zerstört bei zu langer Dauer des Ansiedens das Bleioxyd leicht den Scherben.

Die Verschlackung darf höchstens 1 Stunde dauern, meist genügt ½ Stunde.

Die Proben werden jetzt aus dem Ofen genommen und Bleilegierung und Schlacke in die Eingüsse des etwas abgewärmten Ausgiessblechs (Probenblechs) ausgegossen, welche man vorher mit Röthel oder Kreide ausgestrichen hat, damit sich die Proben später leicht und vollständig, ohne anzuhaften, wieder ablösen lassen.

Wird bei kaltem Wetter das Giessblech nicht erwärmt, so erhält man oft ein sprödes, schwer zu behämmerndes Blei. Kupferne, mit Röthel ausgestrichene Giessbleche sind den eisernen vorzuziehen, indem wegen der eintretenden raschen Erstarrung der Proben in letzteren oft Bleitheilchen in die Schlacke zurückgehen.

Zum Wegnehmen der Ansiedescherben aus dem Ofen und dem Ausgiessen derselben bedient man sich am sichersten der Gabelkluft (Taf. IV. Fig. 84). Es darf nicht das geringste Metallkörnchen beim Ausgiessen im Scherben zurückgeblieben sein. Proben mit steifer Schlacke haben entweder nicht eine gehörige Menge Flussmittel (durch die Oxydation des Bleies entstandene Glätte und Borax) oder zu wenig anhaltende Hitze gehabt. Man läuft bei ihnen Gefahr, dass in der zähen Schlackenmasse kleine Bleikörnchen zertheilt hängen bleiben, also der Silbergehalt zu gering gefunden wird.

Die durch das Verschlacken gewonnene Bleilegierung muss gut geschmeidig sein; zeigte sie sich spröde, so bewiese dieses, dass die Röstung unvollkommen gewesen ist oder die Verschlackung nicht lange genug angehalten hat oder zu wenig Kornblei zu der Probe verwandt ist. Proben, von denen die Bleilegierung beim Zusammenschlagen in Folge mechanisch eingeschlossener Glätte oder Schlacke zerblättert, sind wenigstens gegen das Ende der Operation nicht heiss genug gehalten.

Nach dem Erkalten wird der gewonnene silberhaltige Bleikönig, der zu einem einzigen Regulus zusammen gegangen sein und sich leicht von der Schlacke trennen lassen muss, auf dem Ambosse so behämmert, dass er mit der Kluft (Taf. IV. Fig. 82 oder 83) leicht fest gefasst und auf die Capelle gesetzt werden

kann, ohne diese durch vorstehende Kanten und Ecken zu beschädigen.

Statt die Proben nach beendigter Verschlackung in das Probenblech auszugiessen, kann man sie auch und zwar ohne Nachtheil für die Richtigkeit derselben einfach aus dem Ofen nehmen und im Ansiedescherben vor dem Aufschlagen und Ausschlacken ruhig erkalten lassen. Das Erkalten geht dann nur viel langsamer und raubt unnöthig etwas mehr Zeit.

Theorie.

Die chemischen Vorgänge beim Ansieden oder Verschlacken beruhen theils auf der bei ihm eintretenden Röstung des Erzes während des Einschmelzens, theils auf der Eigenschaft des sich bildenden Bleioxyds, mit allen Erden und Oxyden der unedlen Metalle eine Schlacke bilden zu können und sich so, ist es in genügender Menge vorhanden, als universales Flussmittel zu verhalten; ausserdem aber noch ganz wesentlich auf der Einwirkung, welche Bleiglätte auf Schwefelmetalle ausübt und die schon bei einer mässigen Rothgluth lebhaft beginnt.

Einwirkung der Glätte auf verschiedene Schwefelungen.

Am vollständigsten ist die gegenseitige Zersetzung der Glätte und Schwefelmetalle von Berthier untersucht[1]), der gefunden hat, dass wenn man bei Abschluss der atmosphärischen Luft Glätte in hinreichender Menge auf Schwefelmetalle wirken lässtt letztere gänzlich zersetzt werden. Meistens entwickelt sich aller, Schwefel als schwefligsaures Gas und das Metall bleibt zurück, entweder legiert mit dem von der Reduction der Bleiglätte herrührenden Blei oder als Oxyd, verbunden mit dem nicht reducierten Theile der Bleiglätte. Die zur vollständigen Zersetzung eines Schwefelmetalles erforderliche Menge Glätte ist beträchtlich und nicht gleich für die verschiedenen Schwefelmetalle. Wenn man weniger als nöthig ist anwendet, so wird nur ein Theil des Schwefelmetalles zersetzt und eine entsprechende Menge des Bleioxydes reduciert; der Rest des Bleioxydes und des Schwefelmetalles bilden gemeinschaftlich mit dem Metalloxyde, welches sich etwa aus letzterem gebildet hat, eine Verbindung, welche zu den Oxysulphureten gehört und in der Regel sehr schmelzbar ist. Das Schwefelkupfer macht in letzterer Beziehung eine

---

[1]) Poggend. Annal. Bd. XV., p. 278.

Ausnahme, da es mit Glätte zu keinem Oxysulphurete zusammen schmilzt. Gewöhnlich ist die Verbindung der Bleiglätte mit dem Schwefelmetalle sehr innig; durch einen grösseren Zusatz von Glätte werden aber diese Oxysulphurete vollständig zersetzt. Viele Oxyde verringern auch, indem sie sich mit dem Bleioxyde verbinden, die zersetzende Wirkung desselben auf die Schwefelmetalle beträchtlich [1]). Die Schwefelungen der Alkalien und alkalischen Erden entwickeln mit Glätte keine schweflige Säure, sondern aller Schwefel wird in Schwefelsäure umgeändert. In Bezug auf die übrigen häufiger vorkommenden Schwefelmetalle ergaben die Versuche Folgendes. — Schwefelkupfer wird von Glätte unter Entwickelung von schwefliger Säure und gleichzeitiger Bildung von Kupferoxydul und metallischem Blei vollständig und leicht zersetzt, doch sind hierzu auf 1 Theil Schwefelkupfer 20 Gewichtstheile Glätte erforderlich. Bleioxyd, welches bereits mit einer beträchtlichen Menge Kupferoxydul verbunden ist, übt keine Wirkung mehr auf das Schwefelkupfer aus. Schwefelquecksilber, Zinnober, verlangt etwa 10—12 Gewichtstheile Glätte zur vollständigen Zersetzung, bei der sich Quecksilber metallisch verflüchtigt. Schwefelwismuth verlangt zur vollständigen Zersetzung 20 Gewichtstheile Glätte. Der gesammte Wismuthgehalt legiert sich dabei mit Blei und geht nicht als Oxyd mit dem Bleioxyde in Verbindung. Schwefelmolybdän verlangt 40—50 Gewichtstheile Glätte, um gänzlich zersetzt zu werden. Es bildet sich dabei keine Legierung von Molybdän und Blei, sondern alles Molybdän wird oxydiert. Schwefelmangan bedarf zur Entschwefelung 30 Gewichtstheile Glätte. Das Mangan oxydiert sich nur zu Oxydul, tritt aber gleichzeitig noch Luft hinzu, so oxydiert es sich höher. Einfach-Schwefeleisen wird durch 30 Gewichtstheile Bleiglätte zersetzt und das Eisen, vorausgesetzt dass keine Luft zutritt, in Oxydul verwandelt. Schwefelkies verlangt dagegen bis

---

[1]) Ausser den Metalloxyden behindert vorzugsweise mit dem Bleioxyde verbundene Kieselerde die zersetzende Einwirkung derselben. Kieselerde in hinreichender Menge der Glätte zugesetzt, hebt sogar alle Einwirkung derselben auf Bleiglanz auf.

circa 50 Gewichtstheile Glätte, soll er durch diese zersetzt werden. Kupferkies bedarf wenigstens 30 Gewichtstheile Glätte zur Zersetzung. Bei Schwefelzink, Blende, reichen zur Zersetzung und Verschlackung, wobei sich alles Zink oxydiert, 25 Gewichtstheile Bleiglätte aus. Schwefelzinn, Mussivgold, erfordert 25—30 Gewichtstheile Glätte; es bildet sich keine Legierung von Blei mit Zinn; letzteres oxydiert sich. Schwefelantimon verlangt wenigstens das 25fache Gewicht Bleiglätte und das Antimon geht als Oxyd in die Schlacke. Bei geringem Glättzusatze bilden sich sehr leicht Oxysulphurete. Schwefelarsen. Das Operment bildet mit dem Bleioxyde Verbindungen, die ungemein schmelzbar sind und die sich nur durch einen grossen Überschuss von Bleiglätte vollständig entschwefeln lassen. Auf 1 Theil braucht man wenigstens 50—60 Gewichtstheile Glätte. Das ausgeschiedene Blei enthält kein Arsen. Letzteres wird also durch die Glätte oxydiert. Schwefelblei. Bleiglanz und Bleiglätte wirken schon bei der Rothgluth so auf einander, dass sie sich gegenseitig zersetzen, ohne dass je ein Oxysulphuret dabei gebildet wird. Wendet man 2 Atome Bleiglätte (5578) auf 1 Atom Bleiglanz (2991) oder 1865 Bleiglätte auf 1000 Bleiglanz an, so bekommt man nur reguliniscbes Blei. Herrscht die Bleiglätte vor, so wird ein Theil derselben nicht reduciert und dieser bedeckt dann das Blei. Ist dagegen Bleiglanz im Überschusse, so bildet sich eine niedrige Schwefelung des Bleies, welche sich über dem metallisch ausgeschiedenen Bleie bei langsamen Erkalten absetzt [1]. Wenn aber die Bleiglätte mit einem gewissen Antheile irgend eines Oxyds oder Schwefelmetalls verbunden ist, so verliert sie ihre oxydierende Wirkung auf den Bleiglanz und dann kann sie sich mit diesem, wie mit anderen Schwefelmetallen verbinden, ohne dass eine gegenseitige Zersetzung eintritt. Ein neuer Zusatz von Glätte zersetzt jedoch auch dieses

[1] Die Angabe, dass 1795,7 schwefelsaures Bleioxyd ($\dot{Pb}\,\dddot{S}$) mit 1495,7 Schwefelblei (Pb S) zusammen geschmolzen 2589 Blei (2 Pb) und 802,34 schweflige Säure ($2\,\ddot{S}$) geben, ist nicht bestätigt gefunden. (Vergleiche auch Erdmanns Journ. für techn. und ökon. Chemie Bd. XI., p. 341.)

Oxysulphuret. Arsennickel bedarf einer bedeutenden Glättemenge, um völlig zersetzt zu werden.

Es ist bereits angegeben, dass bei diesen Versuchen der Luftzutritt abgehalten wurde. Sie wurden in einer Temperatur vorgenommen, welche ein Muffelofen leicht erzeugt.

Beim Verschlacken beobachtet man nun, wenn das Probiergut, wie dieses bei den meisten Erzen der Fall ist, Schwefelmetalle enthält, dass die Röstung des Erzes zwar beim Einschmelzen eintritt, dass aber die Zersetzung erst rascher vorschreitet, wenn sich ein Theil des Kornbleies oxydiert hat und also die Wirkung des Bleioxyds mit ins Spiel kömmt. Die Verschlackung der in dem Erze enthaltenen Erden und Oxyde beginnt erst, nachdem sich eine grössere Menge Bleioxyd gebildet hat.

Je verwandter die fremden Metalle zum Sauerstoff sind, desto leichter häufen sie sich zu Anfang im oxydierten Zustande an und können ein Erfrieren der Probe veranlassen, z. B. Eisen, Zinn, Zink &c.

Die Entsilberung des Probiergutes findet dadurch statt, das das Blei beim Einschmelzen den Schwefelungen unter Bildung von Schwefelblei ihr Silber entzieht, hauptsächlich aber durch Einwirkung der Glätte aufs Schwefelsilber. Die sich beim Ausgiessen der Ansiedeproben über der Schlacke öfters ausscheidenden weissen Parthieen sind entweder unzersetzter Quarz oder schwefelsaures Natron, welches sich aus dem Schwefel der Erze und dem Natron des Borax bildet.

Man bedarf zum ganzen Processe des Verschlackens ½—1 Stunde und das Resultat einer richtig geleiteten Probe ist nun, dass sich das Probiergut durch die Röstung und die Einwirkung der Bleiglätte vollständig zersetzt hat, sich also auch kein Oxysulphuret, welches noch etwas Silber zurückhalten könnte, mehr in der Schlacke befindet, dass sich die vorhandenen Erden und Oxyde mit der Bleiglätte, unterstützt durch den Boraxzusatz, zu einer vollkommenen und leichtflüssigen Schlacke vereint haben und dass sich das Silber, in welcher Verbindung es auch immer im Probiergute enthalten gewesen sein mag, mit dem zurückgebliebenen Blei legiert und vollständig in ihm angesammelt hat.

Träte bei der Verschlackung nicht zugleich eine Röstung ein, so würde man oft den Zusatzt von Kornblei bedeutend erhöhen müssen, um für die Zersetzung silberhaltiger Schwefelmetalle die Glättmengen zu gewinnen, welche nach den mitgetheilten Versuchsresultaten dazu erforderlich sind.

Durch die Natur der fremden Beimengungen erleidet das Ansieden verschiedene Modificationen, namentlich hinsichtlich der anzuwendenden Temperatur und der Zeitdauer in den einzelnen Perioden. In Freiberg wendet man folgende Beschickungen an:

Beispiele. Silberhaltiger Bleiglanz mit 60—80 Procent Blei wird mit 6 Centner Blei und 0—15 Procent Borax beschickt; bei einem Gehalte an kiesigen oder blendigen Mineralien steigt man mit dem Bleizusatz bis auf 11 Centner und mit dem Boraxzusatz auf 20—30 Procent.

Gewöhnliche Dürrerze, welche Silberglanz, Rothgiltigerz, Schwefelkies, Zinkblende, Spatheisenstein, Kalk &c. enthalten, bedürfen wegen des bedeutenden Schwefelgehaltes auf 1 Centner 12—15 Centner Kornblei und höchstens 15 Procent Borax; nöthigenfalls setzt man später noch davon nach. Man schmilzt rasch ein, lässt das Verschlacken lange dauern und gibt zuletzt noch eine starke Hitze. Basische Dürrerze erfordern 8 Centner Blei und 25—50 Procent Borax, den man theilweise nachgibt; saure Dürrerze 8 Centner Blei und 0—20 Procent Borax; kiesige Dürrerze 12—14 Centner Blei und 10—15 Procent Borax und mehr.

Kupferhaltige Erze müssen so viel Blei (das 10—20fache) als Zuschlag erhalten, dass in dem abzutreibenden Werkblei wenigstens 16—17mal mehr Blei als Kupfer vorhanden, indem letzteres beim Verschlacken nicht vollständig abgeschieden wird. Fahlerze siedet man z. B. mit 12 Centner Blei und 15 Procent Borax an.

Zinkische Erze erfordern 10—16 Centner Blei und 15—25 Procent Borax und verlangen besondere Aufmerksamkeit. Das Zink muss verflüchtigt und möglichst wenig Zinkoxyd gebildet werden, weil dasselbe sehr strengflüssige Schlacken gibt und schwer aufgelöst wird. Damit möglichst wenig Röstung stattfinde, schmilzt man bei hoher Temperatur ein. Wird die Schlacke zu

steif, so legt man eine ausgeglühte Kohle auf die Probe, wodurch sich das Zink reduciert und verbrennt, das Metallbad wieder blank wird und die eigentliche Glättebildung erst beginnt. Nach Ziervogel geben zinkische Erze, in gewöhnlicher Weise angesotten, stets einen schwankenden Silbergehalt. Man muss dieselben zuvor auf einen Lech schmelzen und diesen ansieden. — Auch kann man mehrere Centner zinkische Erze mit Königswasser behandeln und den Rückstand ansieden, z. B. reine Blende.

Arsenikalische Erze erfordern eine hohe Temperatur beim Ansieden, um eine vollständig geflossene Schlacke zu geben, es bildet sich leicht ein silberhaltiger Rand von erstarrten Schlacken. Man kann denselben zuweilen fortbringen, wenn man mit einer glühenden Kohle darin umherfährt oder Borax nachsetzt. Bei armen arsenikalischen Erzen nimmt man auf 1 Theil bis 16 Theile Blei und 50 Procent und mehr Borax.

Silberreiche arsenikalische und antimonialische Erze lassen sich mittelst der Ansiedeprobe meist nur schwierig probieren und man wendet dafür oft besser das §. 62 oder das §. 63 sub 3 beschriebene Verfahren zur Andreasberger Hütte an.

Nickel- und kobalthaltige Silbererze, Speisen &c. werden bei hoher Temperatur mit dem bis 20fachen Blei beschickt und später Borax nachgegeben. Da die Scherben 20 Centner Blei nicht fassen, so nimmt man gewöhnlich 50 Pfund Probiergut.

Zinnhaltige Erze siedet man mehrere Mal mit viel (20—30 Theilen) Blei und Borax an, damit die Probe beim Abtreiben nicht erfriert und sich ausblühendes Zinkoxyd bildet.

Rohstein erfordert 10—12 Centner und bei einem Zinkgehalte noch mehr Blei, anfangs ohne Borax, später bei einem Zusatze bis 30 Procent.

Bleistein 9—20 Centner Blei, anfangs mit wenig, dann mit 12—25 Procent Borax; bei einem Nickel- und Kobaltgehalte nimmt man 11—14 Centner Blei.

Kupferstein mit 20—30 Procent Kupfer erfordert 12—15 Centner Blei.

Ofenbrüche wie zinkische Dürrerze.

Bleispeise, Kobaltspeise; ⅛ Centner wird mit dem 10—20fachen Blei angesotten und je 2 Werke nochmals verschlackt.

Rückstände von der Schwarzkupferamalgamation und der Silberextraction werden, meist ohne Borax, ⅛ Centner mit 8—10 Centner Blei behandelt. Amalgamierrückstände von Dürrerzen behandelt man wie Dürrerze, indem man 2 Proben, jede zu 1 Centner ansiedet, und die erfolgenden beiden Könige auf einer Capelle abtreibt.

Erdige Substanzen (After, Abzüge, Schlacken &c.) werden in mehreren, bis 32 Proben, wie Dürrerze angesotten, die erfolgenden Werkbleikönige bis auf einen König gemeinschaftlich verschlackt, und dieser abgetrieben; oder man siedet 2 Centner Probemehl, z. B. leichtflüssige Schlacken mit 8—12 Centner Kornblei an. Der Silbergehalt des letzteren muss stets abgezogen werden.

Herd wird mit dem 8fachen Blei und Borax nach Bedarf angesotten.

Gekrätz, silber- und goldhaltige Abfälle werden gepocht, calciniert, 1 Civilpfund getrocknet, der Nässegehalt bestimmt, feingerieben und durch ein Sieb geschlagen, wobei die Silberkörner zurückbleiben. Das Gewicht von Silberkörnern und Gekrätz wird ermittelt und der Silbergehalt beider separat bestimmt, indem man letzteres, wie Dürrerz, mit 8—9 Centner Blei und einer entsprechenden Menge Borax beschickt.

Von Antimonerzen siedet man 25 Pfund mit 400 Pfund Blei und bis 50 Pfund Borax an.

Von Antimonsilber siedet man nicht mehr als 25 Pfund mit dem 32fachen Blei (800 Pfund) und bis 75 Pfund Borax an. Je mehr Erz zu den Proben genommen wird, desto grössere Differenzen erfolgen.

Kommen nach den Freiberger Hütten gediegen Silber, Glas- und Rothgiltigerz und andere silberreiche Erze, die nicht auf dem gewöhnlichen Wege zu probieren sind, zur Anlieferung, so werden die Erze ohne Voruntersuchung beim Abtreiben zugesetzt oder, wenn das Quantum nur einige Pfund beträgt, in Tiegeln oder auf Probierscherben aufgearbeitet. Nach dem da-

bei erlangten Metallausbringen wird die Bezahlung ohne Weiteres berechnet.

Markus [1]) untersuchte Lech von der Reichverbleiung mit 1 Mark 12 Loth Silber im Centner im ungerösteten und gerösteten Zustande mittelst der Ansiedeprobe und der Schmelzprobe mit Glätte (400 Pfd.), Salpeter (25 Pfd.), metallischem Eisen (20 Pfd.) und den gewöhnlichen Reductions- und Solvierungsmitteln. Der höchste Silbergehalt wurde ausgebracht durch Ansieden des rohen Leches.

Abtreiben.

Nun folgt die zweite Operation bei der Silberprobe, das **Abtreiben** (Cupellieren) des durch die Verschlackung gewonnenen Werkbleies. Dieses Abtreiben, welches darauf beruht, dass die geschmolzene rothglühende Legierung von Blei und Silber durch den atmosphärischen Sauerstoff so zerlegt wird, dass sich alles Blei in Oxyd (Bleiglätte) verwandelt und das Silber metallisch zurückbleibt, wenn man für Entfernung des geschmolzenen und mit fremden Oxyden verbundenen Bleioxyds sorgt, gehört zu den ältesten hüttenmännischen Operationen und gehört zugleich unter die vollkommensten Arbeiten, welche der Probierer kennt. Da dem Probierer nicht, wie dem Hüttenmanne, an einer gleichzeitigen Gewinnung des Silbers und des Bleioxyds liegt und er blos ersteres im Auge behält, so bedient er sich beim Abtreiben der Capellen (Taf. III. Fig. 59). Die Capellen müssen in der höchsten Hitze der Muffel des Probierofens unmittelbar vor dem Aufsetzen der Bleilegierung so anhaltend und vollständig **abgeäthmet** (abgewärmt) sein, dass sie keine Spur Feuchtigkeit mehr zurückhalten. Wird dieses versäumt, so verursachen die durch das geschmolzene Blei hindurch entweichenden Wasserdämpfe unfehlbar ein Verspritzen. Die Capellen müssen aber auch deshalb noch vor dem Besetzen vollständig hellrothglühend geworden sein, weil es erforderlich ist, dass das Werkblei schnell einschmilzt und zum Treiben kommt. Bei zu langsamen Einschmelzen können kleine Bleitheilchen am obern Capellenrande hängen bleiben und so ihr Silbergehalt für die Probe verloren gehen. Die Grösse der Capellen muss mit der Menge des ab-

[1]) Oesterr. Zeitschrift 1856, Nr 14, p. 105.

zutreibenden Bleies im Verhältnisse stehen. Im Allgemeinen ist es besser, lieber etwas zu grosse als zu kleine Capellen zu nehmen. Man kann etwa rechnen, dass die Capellen das Doppelte ihres Gewichts an Blei einsaugen können, doch ist dieses als Maximum anzunehmen. Für den gewöhnlichen Gebrauch rechnet man nicht gern mehr, als auf gleiches Gewicht. Man darf nie auf mehr Capellen gleichzeitig abtreiben, als die Muffel in ihrem mittlern Theile völlig gleichmässig erhitzen kann. Die vordern Capellen werden zuerst besetzt und die folgenden ganz ohne Verzögerung. Der Ofen muss so heiss sein, dass er entweder gar nicht oder nur äusserst kurze Zeit wieder zugelegt zu werden braucht, um alle Proben in's Treiben zu bringen. Sobald sie treiben, d. h. sobald auf der hellen Oberfläche der geschmolzenen rothglühenden Legierung eine Bewegung wahrgenommen werden kann, werden die Züge des Ofens geschlossen und die Temperatur erniedrigt, indem man vor der Muffelmündung nur eine kleine Kohle liegen lässt. Man erkennt dann, und zwar um so deutlicher, je mehr sich die Legierung anreichert, auf der convexen Oberfläche derselben kleine Puncte und Schuppen (Glätte), welche weniger Glanz haben, als die übrige Oberfläche und sich nach dem Rande der Capelle hinziehen.

Die Bewegung der treibenden Masse von Innen nach Aussen rührt wohl daher, dass die oberflächlich abgekühlten Parthieen zu Boden gehen und den aufsteigenden wärmeren Platz machen. Bei der convexen Oberfläche des Metallbades fallen die Glätteperlen dem Rande zu.

Es ist eine nie zu versäumende Regel, dass die Proben möglichst kühl getrieben werden müssen, da vielfältige Erfahrung zeigt, dass um so weniger Silber durch die Glätte mit in die Capelle geführt wird, in je geringerer Hitze die Glätte erzeugt wird.

Ein eben so grosser Fehler, als zu grosse Hitze zu geben, ist es jedoch, die Temperatur so weit zu erniedrigen, dass das Blei aufhört zu treiben. Man nennt dieses wohl ein Erfrieren oder Ersaufen der Probe. Solche Proben lassen sich durch

höhere Hitze wohl wieder ins Treiben bringen, im Allgemeinen aber werden ihre Resultate dann doch unrichtig.

Ein Anhalten für die richtige Leitung der Temperatur gibt der aufsteigende Bleirauch und das Glühen der Capelle. Erhebt sich ersterer bis etwa in die Mitte der Muffel langsam schlängelnd, bildet sich am Rande der röthlichbraun glühenden Capelle ein Ring von kleinen undeutlichen Bleioxydkrystallen (Federglätte), so ist die Temperatur richtig. Verschwindet der Bleirauch gleich über den Capellen, glühen diese hellroth und entsteht keine Federglätte, so geht's zu heiss. Steigt der Bleirauch bis oben ans Muffelgewölbe und erscheint der Rand der Capellen dunkelbraun, so geht's zu kalt und die Probe erfriert leicht. Um die Temperatur im Ofen vorn und hinten möglichst gleichmässig zu halten, setzt man wohl in den hinteren Theil leere Scherben in mehrere Reihen über einander oder kühlt die hinteren Proben mittelst eines Kühleisens (Taf. IV. Fig. 86) mehr als die vordern, Die Krystalle der Federglätte sind nach Hausmann [1]) sehr dünne, elastisch biegsame, stark glänzende, halbdurchsichtige, sechsseitige Tafeln, welche in lockerer Zusammenhäufung zuweilen schöne Gruppierungen bilden.

Gegen das Ende des Treibens muss die Temperatur wieder erhöht werden, weil das Metallkorn um so strengflüssiger wird, je mehr der Silbergehalt in ihm zunimmt und auch die letzten Bleitheile nur bei etwas erhöhter Temperatur sich vollständig als Glätte abscheiden und von der Capelle vollständig eingesogen werden. Man darf aber die Hitze nicht zu früh steigern und sie nur nach und nach wieder erhöhen, jedoch nie so stark, dass der Rand von Federglätte wieder zum Flusse kömmt. Das

„Kühle getrieben und heisser Blick
Ist der Probierkunst Meisterstück"

ist sehr alt und enthält eine für das Abtreiben sehr wichtige Wahrheit.

Je reicher das zu untersuchende Erz ist und um so grösser demnach das Silberkorn ausfällt, um so mehr hat man sich nach

---

[1]) Nachrichten von der G. A. Universität u. d. Königl. Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen Nr. 4 de 1855, p. 10.

dem Abblicken der Proben, d. h. nachdem die letzten netzförmigen Glättereste von der Metalloberfläche und das Regenbogenfarbenspiel verschwunden sind, vor einem zu schnellen Erkalten und Erstarren des Silberkorns zu hüten, weil ein schnelles Abkühlen ein tumultuarisches Ausblumen des Silbers, das sogenannte Spratzen hervorruft. Dieses Spratzen ist zwar stets ein Beweis von der Brandfeine des Silbers, aber es gibt auch leicht zu einem, wenn auch häufig nur geringen Silberverluste Veranlassung.

Die Entstehung des Farbenspiels beim Blicken dürfte wohl darin ihren Grund haben, dass der sich immer von Neuem bildende höchst dünne Überzug von Bleioxyd auf der Legierung das Licht durchlässt, welches dann mit einer gewissen Farbe von der Oberfläche desselben zurückgeworfen wird. Die Art der Farbe ist von der Stärke des Überzugs abhängig, und indem derselbe bei der convexen Oberfläche des geschmolzenen Metalles nach dem Rande zu allmählig stärker wird, treten auch verschiedene Farben in einer gewissen Reihenfolge hervor. Diese wiederholt sich so lange als das am Rande eingesogene Bleioxyd auf der Oberfläche wieder ergänzt wird, was mit dem Feinwerden des Silbers aufhört.

Nach Levol [1]) rührt das Blicken davon her, dass der vom geschmolzenen Silber absorbierte Sauerstoff an das von der Capelle aufgenommene Kupferoxydul tritt und dieses in Oxyd verwandelt, wodurch ein Lichtschein hervorgebracht wird (?). Bei nicht kupferhaltigem Silber tritt der Sauerstoff beim Erkalten aus und bewirkt das Spratzen. Dass letztere Erscheinung die Folge eines heftigen Entweichens von absorbiertem Sauerstoff ist, haben die Versuche von Lucas [2]) und Rose [3]) evident erwiesen.

Ein Goldgehalt verhindert nach Levol das Spratzen nicht, wenn er nicht zu bedeutend ist, wohl aber ein Blei- und

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. XCVIII., 285.

[2]) Erdm. Journ. f. ökon. u. techn. Chem. I., 487; II., 395; X., 286.

[3]) Erdm. Journ. f. pr. Chem. XXXVIII., 423.

Kupfergehalt, indem die in die Capelle gehenden niedrigeren Oxydationsstufen dieser Metalle sich auf Kosten des absorbierten Sauerstoffs höher oxydieren.

Kann man das Blicken des Kornes wegen der Tiefe der Capellen nicht beobachten, so dient zum Kennzeichen des Geblickthabens das Verschwinden der Bleidämpfe. Mittelst eines Hakens kann man auch die Capellen etwas kippen und dann den Stand des Processes beurtheilen.

Das Silberkorn muss auf der Oberfläche vollkommen glänzend sein, halbkugelförmig bis rund und silberweis erscheinen, sich mit der Kornzange leicht von der Capelle ablösen lassen, sich auch da, wo es auf dieser aufsass, nach dem Abbürsten rein zeigen und eine reine silberweise Farbe besitzen, obgleich diese hier ohne Glanz ist. Körner, welche durch Risse oder kleine Vertiefungen in der Capelle entstandene Wurzeln haben, sind als unrichtig zu verwerfen, da solche Wurzeln stets bleihaltig bleiben (einen Bleisack haben). Für das Abwiegen der Silberkörner ist zu bemerken, dass man stets, wenn man nicht sehr silberarmes Blei für die Proben verwenden kann, gleichzeitig mit der Probe 8 Centner (oder so viel man zur Probe verwandt) Probierblei besonders zu verschlacken und abzutreiben hat. Das hierdurch erhaltene kleine Silberkorn ist als Gehalt des Bleizusatzes (der Bleischweren) beim Abwiegen zu den Gewichtstücken zu legen und so in Abzug zu bringen.

Das bei der Silberprobe gewonnene Silberkorn ist nie chemisch rein, sondern nur brandfein. Die Verunreinigung durch fremde Körper ist aber so unbedeutend, dass bei der Erzprobe auf sie nicht weiter Rücksicht genommen wird. Diese Verunreinigungen, welche nach der Beschaffenheit der Nebenbestandtheile des Probierguts verschieden sein können, compensieren in etwas, jedoch nicht gänzlich, den Verlust durch Capellenzug (pag. 284).

Es wird über das Abtreiben später bei den Silberlegierungen noch weiter die Rede sein.

In den verschiedenen Bergwerksdistricten finden besondere Vorschriften statt, bis zu welcher Genauigkeit der Silbergehalt anzugeben ist.

In Sachsen gibt man den Silbergehalt an

bei	5—25	Pfundtheilen im Ctnr.	von 0,5	zu 0,5	Pfdthln.
„	25—200	„ „ „	„ 1	„ 1	„
„	200 und mehr	„ „ „	„ 2	„ 2	„

Je nach dem grösseren oder geringeren Silbergehalte werden die Proben einfach oder mehrfach angestellt und zwar vorschriftsmässig

bei	1—40	Pfundtheilen	Silber im Centner	2fach.
„	40—80	„	„ „ „	3- „
„	60—150	„	„ „ „	4- „
„	150—300	„	„ „ „	6- „
„	300—10,000	„	„ „ „	8- „

Bei den mehrfachen Proben wird jede bis $\frac{1}{2}$ Pfundtheil ausgewogen und dann der Mittelwerth berechnet [1]).

Differieren die von den beiden Probierern angegebenen Gehalte um 1 Pfundtheil und darüber, so wird durch den Schiedswardein eine Schiedsprobe vorgenommen, welche bei auffälliger Differenz nochmals wiederholt werden kann, das dann gefundene Resultat aber als richtig angenommen wird.

Auf den Oberharzer Werken werden die Bleiglanzschlieche zunächst auf Blei probiert (pag. 169) und der Bleikönig, wenn er bis $3\frac{3}{4}$ Loth Silber enthält, sofort abgetrieben, indem man bei letzterer Operation den antimon-, arsen- und kupferhaltigen Königen 25—50 Pfund Kornblei zusetzt. Beträgt der Silbergehalt über $3\frac{3}{4}$ Loth im Centner, so wird die Probe mit 8 Centner Kornblei angesotten. Das Auswägen der Silberkörner geschieht bis auf $\frac{1}{4}$ Loth und es müssen sich die von den 3 verschiedenen Probierern angegebenen Gehalte bis auf $\frac{1}{4}$ Loth nähern, ehe aus ihnen eine Schiedsprobe gegeben wird. Nur bei den antimon-, arsen- uud kupferhaltigen Andreasberger Schliechen ist nachgelassen, dass bei einem Silbergehalte von

1—5	Loth im Centner eine Differenz von	$\frac{1}{2}$ Loth
$5\frac{1}{4}$—10	„ „ „ „ „ „	$\frac{3}{4}$ „
$10\frac{1}{4}$ und darüber	„ „ „	1 „

passiert. Reichere Erze (sogenannte Wascherze) werden 4fach

---

[1]) Jahrbuch für den Berg- und Hüttenmann. Freiberg 1855, p. 132.

probiert. Gibt eine Probe nach 3maliger Untersuchung abseiten der 3 Probierer noch eine unerlaubte Differenz, so wird durch einen Schiedsprobierer und die 3 anderen Probierer die Probe (Generaluntersuchungsprobe) in Gegenwart einer Commission wiederholt und aus den erhaltenen Resultaten die Schiedsprobe gebildet.

§. 62. Schmelzprobe für bleiische silberärmere Erze.

Verfahren.

Die Untersuchung bleihaltiger Silbererze und Hüttenproducte auf Silber kann unter gewissen Umständen völlig sicher auf die Art geschehen, dass mittelst der Bleiprobe zunächst der Bleigehalt des Erzes oder Hüttenproducts gesucht und aus dem erhaltenen Bleikönige durch Cupellation der Silbergehalt bestimmt wird. Wenn dieses mit völliger Sicherheit geschehen soll, so darf der Silbergehalt nur einige (bis 4) Lothe betragen und muss der Bleigehalt 30 Procent oder darüber sein und das Probiergut ausser gemengten erdigen Körpern nur wenig an fremden Metallen enthalten. Je mehr in solchen Silber und Blei haltenden Körpern der Gehalt an Blende, Schwefeleisen, an Kupfer-, Arsen-, Antimon-, Nickel- oder Kobaltverbindungen steigt, um so weniger kann dieses Verfahren zur Bestimmung des Silbergehalts mit Sicherheit angewandt werden; eben so wenig ist es, ganz einzelne Fälle etwa ausgenommen, zuverlässig, wenn der Bleigehalt noch mehr heruntergeht oder der Silbergehalt bedeutend wird. Eine am Hannoverschen Harze für die Probierung der gewöhnlichen Bleischlieche gültige Verordnung bestimmt, dass der Silbergehalt durch die Ansiedeprobe und nicht mehr aus dem bei der Bleiprobe erhaltenen Werkblei gefunden werden soll, wenn er $3^3/_4$ Loth im Centner Erz übersteigt. Bei einzelnen sonst reinen Schliechen kann der Silbergehalt noch etwas mehr betragen, ehe sich im Resultate der durch die Bleiprobe und der durch das Ansieden gefundenen Silbermenge eine Differenz zeigt, vorausgesetzt, dass der Bleigehalt 50 Procent und darüber beträgt. Bei allen strengflüssigen und noch mehr bei mit andern fremden Metallverbindungen

stark verunreinigten Schliechen tritt jedoch auch bei 50 Procent Bleigehalt bei einem höhern Silbergehalte als $3\frac{3}{4}$ Loth bald eine Differenz ein und liefert das Ansieden mehr Silber.

Will man aus dem gefundenen Bleigehalte eines Erzes oder Hüttenproducts dessen Silbergehalt bestimmen, so muss man zur möglichst richtigen Darstellung des Bleigehalts Alles beachten, was für die Bleiproben angegeben worden. Die Erfahrung hat zwar bewiesen, dass sich in den bei der Bleiprobe zuerst ausscheidenden Bleitheilen eine verhältnismässig grössere Menge Silber befindet, als in dem später sich noch abscheidenden Bleie, so dass eine nicht ganz vollständig gerathene Bleiprobe mitunter den Silbergehalt noch ganz annähernd finden lässt; will man aber auf eine richtige Silberbestimmung rechnen können, so muss die Ausscheidung und Bestimmung des Bleigehalts völlig gerathen sein.

Zur St. Andreasberger Silberhütte auf dem Oberharze beschickt man 1 Centner Schliech, welcher über 4 Loth Silber enthält, — statt denselben anzusieden — wie eine gewöhnliche Pottaschenprobe (pag. 169), streut auf die Pottasche $1\frac{1}{4}$ Centner Probierblei, welche gerade $\frac{1}{4}$ Loth Silber enthalten, bedeckt das Ganze mit Kochsalz und schmilzt wie eine Bleiprobe. Der König wird dann abgetrieben und verwogen, wobei man $\frac{1}{4}$ Loth abzieht. Man erhält bei diesem Verfahren dieselben Resultate, wie beim Verschlacken, braucht aber weniger Zeit und man hat das Durchgehen des Tiegels weniger zu fürchten.

Ist der Silbergehalt in einem sehr bleireichen Probiergute (was z. B. bei einigen Bleiglanzen, Glätte, Herd &c. der Fall ist) so arm, dass das Silberkorn, welches man aus 1 Centner des Probierguts zu erwarten hat, nicht mehr mit Sicherheit verwogen werden könnte, so muss man je nach den Umständen mehr oder weniger Bleiproben mit ihm anstellen. Die erhaltenen Bleikönige werden dann entweder zusammen auf einer Capelle vertrieben, oder man verschlackt sie zuvor für sich auf gewöhnliche Weise und treibt den dabei erhaltenen Werkbleikönig dann erst ab. Der Silbergehalt in einem Centner Probiergut wird dann dadurch gefunden, dass man das Gewicht des erhaltenen Silberkorns durch die Zahl der gemeinschaftlich abgetriebenen

Bleikönige dividiert. Sehr unreine Bleikörner (z. B. von Abzug, Abstrich) müssen vor dem Abtreiben verschlackt werden, und zwar entweder für sich, oder mit dem 4—8fachen Kornblei.

Enthält ein auf Silber zu untersuchendes Erz &c. merkbare Mengen metallischen Quecksilbers, so ist bei der Untersuchung desselben zu beachten, was später bei Quecksilber enthaltenden Legierungen angegeben ist.

§. 63. Schmelzprobe für silberarme kiesige Erze und Producte.

Theorie.

Auf das Verhalten der Glätte (pag. 292) zu den Schwefelmetallen, Erden und Oxyden gründet sich diese Probiermethode, bei welcher man das ungeröstete oder theilweise geröstete Erz entweder mit Glätte allein oder mit Glätte und noch einem Flussmittel in einem Thontiegel schmilzt. In beiden Fällen, besonders in letzterem, wird dann wohl auch etwas Kohle, schwarzer Fluss oder Mehl zugesetzt. Die Schmelzung kann unter der Muffel oder im Tiegelofen geschehen; sie verlangt etwas weniger Zeit, als häufig zur Verschlackungsprobe erforderlich ist.

1. Ein Schmelzen des Probiergutes mit Glätte allein ist nur dann zulässig, wenn man eine bedeutende Menge von letzterer anwendet, in Folge dessen aber eine grosse Bleimenge fürs Abtreiben entsteht. Durch einen Salpeterzuschlag, der oxydierend auf die Schwefelungen wirkt, lässt sich die Menge des Bleies regulieren. Ein Zuschlag von 25 Probierpfund Boraxglas auf 1 Centner Erz ist nie nachtheilig und häufig zur Beförderung einer guten Schmelzung erforderlich. Aus dem Früheren (pag. 293) erhellet, dass in den meisten Fällen auf 1 Centner Erz 20—30 Theile Glätte genügend sind; oft reichen bei reichlichem Boraxzusatze 8—12 Theile Glätte völlig aus.

2. Wird durch ein blosses Schmelzen mit Glätte eine zu kleine Bleimenge ausgeschieden, so kann man etwas (2—6 Pfund) Kohlenstaub oder Mehl zusetzen, oder man versetzt die Glätte mit einigen Centnern schwarzen Flusses. Auch kann man Glätte, Pottasche und Kohlenstaub oder Mehl zusammen anwenden.

Hier ist ebenfalls ein Zuschlag von circa 25 Pfund Boraxglas zu empfehlen. Durch den Zusatz eines alkalischen Flussmittels wird eine geringere Menge Glätte erforderlich und man pflegt dann mit dem Zusatze der letzteren nicht über 8 Centner zu 1 Centner Erz zu steigen; bei einem Zusatz von Salpeter genügen 4 Theile Glätte. Enthält das Probiergut Blei, so gibt man zweckmässig einen Zuschlag von metallischem Eisen. Eine passende Beschickung für einen bleihaltigen Lech ist z. B. 100 Pfund roher Lech, 400 Pfund Glätte, 25 Pfund Salpeter, 20 Pfund metallisches Eisen und eine entsprechende Menge Fluss- und Solvierungsmittel.

Stets ist es vortheilhaft das mit den Zuschlägen bereits genau vermengte Probiergut mit einer Lage Kochsalz im Tiegel zu überdecken.

Man kann auch zur vollständigen Ansammlung des Silbers 1 Centner des Probierguts mit 4—8 Centnern Glätte und 25 Pfd. Borax oder mit 4 Centnern Glätte und 2—4 Centnern Pottasche schmelzen und nach dem Flüssigwerden der Masse 4 Centner Blei nachtragen, entweder in Form eines runden Bleches oder als Kornblei, indem man solches über die ganze Oberfläche möglichst gleichförmig vertheilt.

Statt eines Zusatzes von Kohle oder schwarzem Fluss die Schmelzung in Kohlentiegeln vorzunehmen, wie einige Probierer vorgeschlagen haben, ist weniger zweckmässig, weil man dann die Grösse der sich bildenden Bleimenge weniger in der Gewalt hat, und leicht die Einwirkung der Glätte auf die Schwefelung beeinträchtigt wird.

Da bei allen diesen Proben durch die Entweichung der sich erzeugenden Gase ein Aufblähen der schmelzenden Masse eintritt, so müssen die gewählten Tiegel geräumig genug sein.

Nickel- und kobaltreiches Probiergut schmilzt Berthier mit 10 Theilen Glätte und 2 Theilen Salpeter bei starker Hitze und bedeckt das geschmolzene Bad mit 1—2 Theilen Walzblei, um in dem dann erfolgenden gut abtreibbaren Könige alles Silber zu gewinnen.

Die Anwendung des Erzes &c. im gerösteten Zustande ergibt wegen des beim Rösten stattfindenden Verlustes einen geringeren Silbergehalt, als rohes Erz. Nach Malaguti's und

Durocher's Versuchen verlor z. B. Blende beim Rösten bis $^3/_4$, Bleiglanz $^1/_4$—$^1/_3$, Schwefelkies $^1/_3$ seines Silbergehaltes.

3. Auf Englischen Hütten probiert man nach Zenner arsen- und antimonhaltige reiche Silbererze, welche beim Ansieden unzuverlässige Resultate geben, auf die Weise, dass man 2 Unzen Erz mit 2 Unzen Glätte oder Mennige zusammenreibt, das Gemenge in einen Tiegel schüttet, $^1/_2$—1 Unze Soda darüber breitet und obenauf etwa 200 Gran kleine Eisennägel bringt, welche beim Schmelzen die Masse durchdringen, sich auf Kosten des Bleioxyds oxydieren und eine flüssige Schlacke erzeugen, auch zur Zersetzung der Arsen- und Antimonmetalle beitragen.

Alle diese Methoden sind bestimmt, das Ansieden zu ersetzen. Sie bezwecken wie dieses eine vollständige Zersetzung des Probierguts, vollständige Ansammlung des Silbers in dem Blei und die Verschlackung der unhaltigen Bestandtheile. Die gewonnene Bleilegierung wird ganz so wie eine durch das Ansieden erzeugte behandelt und auf der Capelle abgetrieben.

Nur in einzelnen später noch näher erwähnten Fällen bietet bei einem sehr geringen Silbergehalte des Probierguts ein Tiegelschmelzen in der angegebenen Weise vor der Verschlackung Vortheile; im Allgemeinen aber ist letztere vorzuziehen, da man bei ihr eines guten und richtigen Probenresultates versicherter als beim Tiegelschmelzen ist. Bei letzterem kann man allerdings genaue und richtige Resultate gewinnen; allein es ist zu besorgen, dass man entweder keine vollständige Zersetzung des Probierguts erhält und die Schlacken silberhaltig bleiben oder dass man das Silber in einer unverhältnismässig grossen Bleimenge angesammelt erhält und dann durch das nöthig werdende, länger andauernde Abtreiben auf der Capelle einen Silberverlust erleidet. Ausserdem bietet die Verschlackungsprobe, besonders wenn viele Proben zu machen sind, mehr Bequemlichkeit.

Für Schwefelkupfer haltende Erze zieht Karsten ein Tiegelschmelzen bei Ausschluss von Kohle mit dem 20fachen Gewicht Glätte und 20 Procent Boraxglas der Ansiedeprobe vor.

Malaguti und Durocher (c. l.) haben zur Ermittelung der geringsten Silbermengen in Schwefelungen eine Beschickung

von Salpeter, silberarmem Bleioxyd und kohlensaurem Natron angewandt. Das silberarme Bleioxyd wurde mittelst Bleizucker (pag. 125) dargestellt und durch Calcination von doppelt kohlensaurem Natron ein Salz erhalten, welches wegen seines geringeren Silbergehaltes der calcinierten Soda vorgezogen wurde. Es gaben bei ihrer Zerlegung Zinkblende 7—9, Schwefelkies 9—13, Kupferkies und Buntkupfererz 8—10, arsenhaltiger Kupferglanz 6,6, gediegen Antimon 2,8, Grauspiessglanz 8—9, Arsenkies 6—9, Arsenverbindungen des Kobalts und Nickels 5—7, Fahlerz 6—10, Pechblende 0,3 und Hohofengalmei 0,8 Theile Blei durch Reduction von Glätte. Erfahrungsmässig oxydiert 1 Theil Salpeter 4—5 Theile Blei. Eine passende Schmelzbeschickung besteht aus 10 Gramm Erz, 20 Gramm Salpeter, 20 Gramm Glätte und 30 Gramm kohlensaurem Natron, bei einer Kochsalzdecke.

Pettenkofer [1]) erhielt bei zweckmässiger Ausführung der Tiegelprobe auch bei reicheren Silbererzen ebensoviel Silber als bei der Ansiedeprobe. Derselbe mengt bei einem Silbergehalte bis 6 Loth im Centner 1 Centner Probiergut mit 3 Theilen geglühtem Bleizucker (pag. 126) und 2 Theilen Pottasche, bei mehr als 6 Loth auf ½ Centner Probiergut 3 Centner Bleizucker, 2 Centner Pottasche (oder statt dessen 1 Centner Soda und 1 Centner Pottasche) und 25 Pfund entwässertes Glaubersalz. Ein Sodazusatz macht die Beschickung leichtflüssiger und eine Beimengung von Glaubersalz erweist sich dadurch günstig, dass dessen Sauerstoffgehalt den überschüssigen Kohlenstoff verzehrt, das gebildete Schwefelnatrium die Schlacke dünnflüssig macht und die entsilberten Schwefelungen aufnimmt. Man erhitzt die mit Kochsalz bedeckte Probe in einer bedeckten Tute anfangs 12—15 Min. gelinde, bis sich keine Reaction in der fliessenden Masse mehr zeigt, dann gibt man 15—20 Minuten eine schwache Weissgluth, nimmt den Tiegel heraus, stösst ihn zur bessern Ansammlung der Körner gegen den Boden und entschlackt das abzutreibende Bleikorn nach dem Erkalten.

---

[1]) Bergwerksfreund XI., 49. — Dingl. c. 459.

§. 64. Schmelzproben für silberarme erdige Substanzen (Schlacken, Fluthafter &c.).

Für derartige Substanzen sind nachstehende Probiermethoden gebräuchlich:

Oberharzer Verfahren.

1. Das silberarme Probiergut [2 Centner] (Fluthabgänge von der mechanischen Aufbereitung der Erze, arme Schlacken und ähnliche Körper) wird mit dem 3—4fachen seines Gewichts schwarzen Fluss oder eben so viel eines diesem gleich wirkenden Gemenges von Pottasche mit etwas Kohlenstaub oder Mehl (man nimmt circa 10—12 Procent des Probierguts davon) genau vermengt und in einen Thontiegel (Taf. III. Fig. 66 b.) gefüllt. Hierauf wird die Oberfläche des Gemenges geebnet und mit einer dem Gewichte des Probierguts gleichen Menge reinen Kornbleies gleichförmig überstreut; man überdeckt das Ganze jetzt noch mit einer starken Lage abgeknisterten Kochsalzes und schmilzt es bei nach und nach steigender Hitze im Muffelofen (1—2 Stunden) oder (und dann bei aufgelegtem Deckel) im Tiegelofen. Je nach der Strengflüssigkeit des Probierguts muss diese Hitze mehr oder wenig hoch und anhaltend sein. Ist die Substanz sehr strengflüssig, so mengt man ihr bei der Beschickung noch 50—100 Procent Borax zu. Die Tiegel dürfen nicht mehr als bis zu ⅔ angefüllt werden, da die Masse im Anfange der Schmelzung aufsteigt. In Freiberg nimmt man auf 2 Centner Schlacken &c. 3 Centner schwarzen Fluss und 5—8 Centner Probierblei und gibt ein 3stündiges Windofenfeuer.

Je nach der Geräumigkeit der Tiegel kann man 1—4 Probiercentner (gewöhnlich 2 Centner) des Probierguts zu einer Probe verwenden. Es werden auf die angegebene Art 8 und mehr Tiegel gleichförmig mit demselben Probiergut beschickt.

Nach dem Erkalten werden die Tiegel aufgeschlagen und die gewonnenen silberhaltigen Bleikönige von der Schlacke getrennt, welche nothwendig bei der Schmelzung in dünnem Flusse gewesen sein muss, wenn sie kein Silber zurückhalten soll. Die von je 8, 16 &c. Centnern des Probierguts gewonnenen Bleikörner werden gemeinschaftlich und ohne weiteren Zusatz von Kornblei verschlackt und dann auf einer Capelle abgetrieben. Enthält

das Kornblei auch nur wenig Silber, so müssen doch gleichzeitig 8, 16 &c. Centner desselben verschlackt und abgetrieben werden, um dessen Silbergehalt in Abzug bringen zu können. Das durch das Abtreiben gewonnene Silberkorn gibt nun den Gehalt von 8, 16 &c. Centnern des Probierguts an. Es sei z. B. (nach Abzug des Silbergehalts des Kornbleis) $\frac{1}{4}$ Loth schwer gefunden, so enthält die untersuchte Substanz bei Anwendung von 16 Ctnr. Probiergut im Centner $\frac{1}{64}$ Loth Silber.

Eine Abänderung dieser Methode besteht darin, dass man, statt der Überdeckung mit Kornblei, bei der Beschickung das gleiche oder doppelte Gewicht des Probierguts reine Bleiglätte mit einmengt und übrigens wie angegeben verfährt. Es müssen dann auch 8—10 Centner Glätte, ist diese nicht völlig silberfrei, durch eine Probe auf Blei (siehe diese) reduciert, verschlackt und abgetrieben werden. Diese Abänderung der Methode ist dann besonders anzurathen, wenn das silberarme Probiergut als Nebenbestandtheil nicht grösstentheils erdige Beimengungen, sondern Schwefelungen enthält.

Diese beiden Methoden empfehlen sich besonders deshalb, weil der Silbergehalt des Probierguts in einer verhältnismässig geringen Bleimenge angesammelt wird und man deshalb beim Abtreiben verhältnismässig nur wenig Silber durch den Capellenzug verliert.

Probe für bleiische Producte.

2. Auf einigen Silberhütten ist es zur Ermittelung des Silbergehalts bleiischer Schlacken, bleiarmer Steine &c. gebräuchlich, 2 Centner des Probierguts mit Pottasche und etwas Kohlenstaub (oder statt beider schwarzen Fluss), auch wohl mit einem Zuschlage von Borax, unter einer Kochsalzdecke auf die Art zu schmelzen, wie sie bei den Bleiproben erörtert ist. Die aus 4 solchen Proben (also aus 8 Centnern Probiergut) gewonnenen Bleikörner werden dann gemeinschaftlich auf einer Capelle abgetrieben. Dieses Verfahren haben die Hütten (z. B. die Oberharzer) wohl als gewöhnliche Controlprobe für den täglichen Betrieb deshalb gewählt, weil es zugleich gestattet, den Bleigehalt mehr oder weniger annähernd richtig zu bestimmen. Es ist jedoch zu bemerken, dass, wo es auf möglichste Genauig-

keit in Bestimmung des Silbergehalts ankömmt, die obigen Methoden im Allgemeinen vorzuziehen sind.

Ansiedeprobe.

3. Eine andere Methode besteht darin, die silberarme Substanz mit Kornblei auf die gewöhnliche Art 10—30fach anzusieden (pag. 288), dann aber mehrere durch das Verschlacken gewonnene Bleikönige gemeinschaftlich abzutreiben. Wird die Bleiquantität für eine Capelle zu gross, so werden mehrere Bleikönige erst vorher nochmals gemeinschaftlich verschlackt. Der Silbergehalt des Kornbleies muss, selbst wenn er sehr gering ist, bestimmt und abgezogen werden.

Nasser Weg.

4. Für einzelne Fälle ist zur möglichst genauen Ermittelung eines geringen Silbergehalts aus einem nicht sehr bleihaltigen und sehr mit (namentlich Schwefel-) Verbindungen fremder Metalle (besonders Eisen, Zink, Zinn, Nickel, Kobalt, Kupfer &c.) überladenem Probiergute ein Verfahren auf theilweise nassem Wege anzurathen, besonders wenn zugleich der Kupfergehalt auf diesem Wege mit ermittelt werden soll. Es ist bei der nassen dokimastischen Probe auf Kupfer (pag. 217) näher erörtert und besteht darin, das Probiergut mit Königswasser zu zersetzen. Der entstehende unlösliche Rückstand enthält das Silber als Chlorsilber und wird auf einem Filter vollständig gesammelt und getrocknet, darauf das Filter nebst Inhalt in einem Ansiedescherben oder kleinen Thontiegel gelegt und mit Kornblei bedeckt. Man stellt diesen bei anfänglich sehr gelinder Hitze unter die Muffel, damit das Filter erst ruhig verkohlt, verstärkt diese darauf, so dass das Blei verschmilzt und etwas verschlackt. Die gewonnene Legierung wird darauf abgetrieben und, mit Beachtung des etwaigen Silbergehalts des Kornbleies, verwogen.

Concentrationsschmelzen.

5. Für die Untersuchung der armen Schlacken kann man auch folgende Methode mitunter mit Vortheil benutzen:

Man schmilzt sie im Thontiegel mit 50—100 Procent silber- und goldleerem Schwefelkies, einigen Procenten Kohlenstaub oder Colophonium und gleichem bis 3fachem Gewichte Borax bei sehr starker Rothgluth. Die Schlacke muss hierbei in dünnen Fluss kommen, damit aller Rohstein (Lech) zu einem Korne zusammenfliessen kann. Dieser Rohstein enthält nun den gesammten Silber-

gehalt und wird dieser durch eine weitere Behandlung, d. h. Verschlacken des Rohsteins mit Kornblei &c., ermittelt.

II. Proben für silberhaltige Legierungen.

§. 65. Metall-Legierungen, in denen Blei oder Wismuth den Hauptbestandtheil ausmachen.

Verfahren. Derartige Legierungen können, wenn sie reicher an Silber sind, sogleich auf der Capelle abgetrieben werden (z. B. Freiberger und Oberharzer Werkblei und Frischblei in Quantitäten von 4 Centnern). Ärmere Legierungen werden vor dem Abtreiben in Quantitäten von 8—16 Probiercentnern und mehr auf einem Ansiedescherben verschlackt und die Könige bis zu einem concentriert, z. B. vom Oberharzer Frischblei mit $\frac{1}{8}$ Loth Silber 8 Centner, vom Freiberger Probierblei (pag. 123) 1 Pfund Civilgewicht = 50 Gramm = etwa 14 Probiercentner. Ein solches Ansieden muss auch geschehen, wenn in dem silberhaltigen Blei merkbare Mengen fremder Substanzen (Steintheilchen, Speise, Kupfer, Antimon &c.) eingemengt sind, wobei man zuweilen einen Bleizusatz geben muss. So verschmilzt man z. B. auf den Communion-Unterharzer Hütten den Abzug auf Blei und verschlackt den erfolgenden König mit 8 Centner Kornblei, desgleichen den Bleikönig von Glätte, Herd und Abstrich mit 4 Centner Kornblei.

§. 66. Silberhaltiges Zinn.

Verfahren. Dasselbe wird am besten zunächst im Ansiedescherben unter der Muffel für sich oxydiert und dann erst 25 Pfd. Oxyd mit 16 Theilen Kornblei und 4 Theilen Boraxglas beschickt, verschlackt und abgetrieben. Man kann auch, um die Oxydation des Zinns zu befördern, es mit dem doppelten seines Gewichts Blei zusammenschmelzen und dann erst nach beendigter Oxydation Kornblei und Borax zusetzen. Die Oxydation wird sehr beschleunigt, wenn man die sich bildende Haut mit dem Löffel fortwährend an den Rand des Scherbens abzieht.

Silberhaltiges Zink wird ähnlich probiert.

§. 67. Silberhaltiges Eisen, Roheisen und Stahl.

Verfahren.

Lassen sich noch Feilspähne abnehmen, so kann man solche mit etwas Kochsalz versetzt unter der Muffel im Scherben oxydieren. Dann erst setzt man zum Verschlacken auf 1 Theil Eisen 8—12 Theile Kornblei, 2—3 Theile Borax und 1 Theil Glaspulver zu und verfährt wie gewöhnlich. Kann man keine Feilspähne oder kleine Stückchen mehr gewinnen, so oxydiert man eine abgewogene Menge in Porcellan oder Glas mit ordinairer Salpetersäure, trocknet das gewonnene Oxyd im Gefässe selbst aus und beschickt es dann wie oben zur Verschlackung, gibt aber anfänglich beim Ansieden selbst sehr geringe Hitze, um keinen mechanischen Verlust durch etwa noch entweichende Dämpfe zu haben. Auch kann man 1 Centner Eisenfeile &c. mit $\frac{1}{2}$ Centner Schwefel oder 1 Centner Schwefelkies in einer bedeckten Bleitute unter der Muffel glühen und dann die Muffel mit dem 12—15fachen Kornblei und bis 15 Procent Borax ansieden.

Es empfiehlt sich auch, 50 Pfd. gehörig zerkleinte Substanz mit dem 8—10fachen Blei stark zu erhitzen, dann in einem Steintiegel mehrmals Schwefel nachzusetzen und das gebildete Schwefeleisen mit Blei anzusieden. Bei sehr heissem Ofen und nicht zu viel Eisen kann man letzteres auch ohne Schwefel mit Borax verschlacken, was jedoch länger dauert.

§. 68. Metall-Legierungen, welche Quecksilber enthalten (natürliche Amalgame, Producte der Amalgamation &c.).

Verfahren.

Sie werden wie gewöhnlich verschlackt und abgetrieben, nur muss wegen Verflüchtigung des Quecksilbers die besondere Vorsicht gebraucht werden, dass man die beschickten Proben in den noch kalten oder fast kalten Muffelofen einsetzt und diesen so langsam anfeuert, dass die Proben erst nach 1—1$\frac{1}{2}$ Stunden in Fluss kommen. Setzt man die Proben in die heisse Muffel ein, so geschieht die Verflüchtigung des Quecksilbers, besonders wenn dasselbe in grösserer Menge vorhanden ist, so schnell,

dass es zum Kochen kömmt und dadurch unfehlbar Theile der Probe aus dem Scherben geschleudert werden. Von Amalgam wird 1 Centner auf einem Uhrglase eingewogen, dann auf einer gut abgeäthmeten Capelle in die fast kalte Muffel gebracht und etwa 1½ Stunden die Hitze allmählig gesteigert. Nachdem alles Quecksilber verraucht ist, gibt man Glühhitze und treibt die Probe mit dem 6—7fachen Blei ab. Metallisches Quecksilber, welches nur sehr wenig Silber enthält, kann man in einer gläsernen Retorte zuvor einer vorsichtig geführten Destillation unterwerfen und dann alle Glastheile, an denen der silberhaltende Rückstand haftet, auf gewöhnliche Art im Ansiedescherben behandeln. Man nimmt dann von dem Quecksilber eine etwas grössere Quantität zur Destillation.

§. 69. Legierungen von Silber und Kupfer.

Allgemeines.

Es ist eine alt hergebrachte Gewohnheit, Kupfer, es sei dieses nun rein oder noch mit mehreren Procenten fremder Körper verbunden (Schwarzkupfer), welches in der Mark unter 1 Loth Silber, d. h. im Centner nicht über 10—12 Mark Silber enthält, silberhaltiges oder silberreiches Kupfer zu nennen. Steigt der Silbergehalt höher und ist das Kupfer rein, so spricht man von kupferigem Silber oder legiertem und beschicktem Silber. Das Verfahren zu ihrer Untersuchung ist etwas abweichend.

1. Silberhaltiges Kupfer.

Probierverfahren.

Hierzu rechnet man auch Gaarkupfer, Schwarzkupfer, Messing, Tomback, Bronce, Kanonenmetall, Argentan &c. (Auch Nickel würde ähnlich zu behandeln sein.) Enthält das Probiergut ausser Silber und Kupfer nur geringe Mengen fremder Bestandtheile, ist es z. B. Gaarkupfer, gutes reines Schwarzkupfer, so kann es mit 16—18 Theilen Blei sogleich auf der Capelle abgetrieben werden (vergleiche den folgenden Abschnitt, legiertes Silber). Je mehr jedoch die Legierung ausser Kupfer und Silber noch fremde Körper (Gold, Blei und Wismuth ausgenommen) enthält, um so weniger ist es möglich, sie unmittel-

bar dem Abtreiben zu unterwerfen. Man muss dann erst, nach vorgängiger möglichst weit getriebener mechanischer Zerstückelung, zunächst eine Verschlackung mit ihr vornehmen, die wie gewöhnlich ausgeführt wird. In Bezug auf den Bleizusatz, mit dem die Verschlackung vorgenommen wird, gilt als Regel: ihn nicht über Erfordern zu erhöhen, auch die Verschlackung durch einen starken Zuschlag von Borax zu befördern. Für Schwarzkupfer, Gaarkupfer, Darrkupfer, Kiehnstöcke genügen meist auf ½ Centner Probiergut 9—10 Centner Probierblei. Mit wachsendem Gehalte an Zinn und Nickel kann man jedoch gezwungen werden, neben einem Boraxzusatz bis zu 50 Procent mit dem Bleizusatze bis zum 20fachen Gewichte des Probierguts zu steigen. Argentan und zinnhaltige Legierungen erfordern in Quantitäten von 50 Pfund 10—12 Centner Kornblei und 20 Procent Borax, sehr zinnreiche 10 Centner Blei auf 25 Pfund Substanz. Die Proben werden nach Umständen mehrfach gemacht und die Bleikönige concentriert. Bei silberreicherem Probiergut wendet man, um nicht zu grosse Silberkörner zu erhalten, statt des Centnergewichtes das Markgewicht an. Das Ansieden wird bei nicht zu hoher Hitze so lange forgesetzt, dass nur ein passend kleiner Bleikönig zurückbleibt. Ein etwaiger Silbergehalt des Kornbleizusatzes wird bestimmt und abgezogen.

2. Legiertes Silber (Barrnproben, Münzproben, Feinproben).

Eine vorgängige Verschlackung findet bei diesen Proben nie statt. Die Legierung wird mit einer bestimmten Quantität Blei sogleich auf der Capelle abgetrieben. Man pflegt für diese Proben in Deutschland meist das Markgewicht (pag. 19) anzuwenden.

Vorproben.

Es ist zur genauen Ausführung dieser Proben nöthig, den Gehalt der Legierung annähernd durch die Probiernadeln, durch die Farbe, welche die Legierung beim Glühen annimmt oder durch eine vorläufige Probe zu ermitteln, falls man ihn nicht bereits auf anderen Wegen in Erfahrung gebracht hat, weil vielfältige Erfahrung lehrt, dass zur möglichst richtigen

Ermittelung des Silbergehalts die Menge des beim Abtreiben zuzusetzenden Bleies mit der Zusammensetzung der Legierung in einem gewissen Verhältnisse stehen muss. Ein zu grosser Bleizusatz hat einen Silberverlust zur Folge und bei zu geringem Zusatze gewinnt man kein reines Silberkorn, da dann nicht alles Kupfer in die Glätte geführt werden kann, sondern in zähem Zustande das Metallbad überzieht (Ersaufen der Probe).

An dem äussern physikalischen Verhalten einer aus Kupfer und Silber bestehenden Legierung lässt sich ein Schluss auf deren Zusammensetzung machen. Sie ist um so reicher an Silber, je grösser ihr specifisches Gewicht, je weisser ihre Farbe und je geschmeidiger sie ist, d. h. je leichter sie sich hämmern, schneiden und feilen lässt (auch je weniger Klang sie hat); und umgekehrt, ist sie um so reicher an Kupfer, je leichter, gelber, härter (und klingender) sie ist. Die Farbe hat man behufs der Untersuchung auf dem Probiersteine benutzt. Diese Untersuchung setzt die Anfertigung einer Reihe von Legierungen, welche 16, 15, 14, 13, 12, 10 &c. Loth Silber in der Mark enthalten, voraus, die man in Form von kleinen Stäbchen (Nadeln) oder Linsen vorräthig hält. Auf einem glatt geschliffenen, harten, schwarzen Steine (Basalt, Kieselschiefer) macht man nun Striche mit den verschiedenen Probiernadeln und zieht daneben Striche mit der zu untersuchenden Legierung. Bei hinlänglicher Übung kann man durch die Vergleichung der Farbe des Strichs den Gehalt bis auf halbe Lothe (in der Mark) oder noch etwas näher abschätzen. Ist, wie bei Münzen und verarbeiteten Silberwaaren, die Oberfläche der Legierung durch Absieden reicher geworden, so muss solche erst etwas abgescheuert werden, bevor man die Striche zur Vergleichung auf dem Probiersteine zieht.

Diese von den Gold- und Silberarbeitern benutzte Methode kann zu der vorläufigen Untersuchung von gutem Nutzen sein, obgleich sie auf Genauigkeit keinen Anspruch hat und auch eine kleine Menge von in der Legierung etwa enthaltendem Arsen, Zink oder Nickel diese fälschlich reicher erscheinen lässt. Der Probierstein wird mittelst Kohle und Öl oder durch etwas Bimssteinpulver mittelst Leder, welches auf ein Holz gezogen ist, wieder gereinigt.

Minder genau ist die Voruntersuchung, dass man von der ausgehämmerten Legierung kleine Stückchen sehr wenig unter der Muffel glüht; hierbei wird die Oberfläche mehr oder weniger stark von einer Kupferoxydhaut überzogen. Reines Silber wird hierbei matt, bleibt aber weiss; 15löthiges wird gleichförmig graulich weiss; 14½löthiges wird matt graulich weiss mit schwarzen Streifen an den Rändern; 14—13¾löthiges wird fast grauschwarz und 13½löthiges wie alles noch ärmere Silber wird ganz schwarz. Die Temperatur beim Glühen darf jedoch nicht zu hoch sein oder zu lange anhalten, weil sonst die Farben nicht passend hervortreten.

Am sichersten ist die vorläufige Untersuchung, bei der man eine kleine Menge der Legierung, etwa ½ Mark, mit dem 16fachen Gewichte Blei abtreibt und dann erst, nach annähernd gefundenem Gehalte, zu der genauen Probe übergeht.

Über die beim Abtreiben einer Legierung je nach dem Gehalte derselben zu verwendende Bleimenge hat man Tabellen entworfen, welche aus den Resultaten directer Erfahrung hervorgegangen sind. Erker gab folgende Verhältnisse an:

Wenn in der Mark enthalten sind:		So muss Blei zugesetzt werden in Mark	Verhältnisse des Kupfers zum Blei
Lothe des Silbers	Lothe des Kupfers		
15½	½	4	1 : 128
15	1	6	1 : 96
14	2	8	1 : 64
12—13	4 — 3	10	1 : 40, : 53
9—12	7 — 4	14	1 : 32, : 54
4 — 8	12 — 8	15	1 : 20, : 30
1 — 4	15—12	16	1 : 16, : 21

D'Arcet gab später etwas abweichende Verhältnisse an, wie die umstehende Tabelle zeigt:

Die Legierung besteht aus		Gehalt der Legierung an				Erforderliche Bleimenge nach Einheiten oder Mark	Verhältnis des Bleies z. Kupfer in d. Probe
		Silber in der Mark		Kupfer in der Mark			
Silber	Kupfer	Loth	Grän	Loth	Grän		
1,000	0,000	16	—	—	—	0,3	— —
0,950	0,050	15	3,6	—	14,4	3	60 : 1
0,900	0,100	14	7,2	1	10,8	7	70 : 1
0,800	0,200	12	14,4	3	3,6	10	50 : 1
0,700	0,300	11	3,6	4	14,4	12	40 : 1
0,600	0,400	9	10,8	6	7,2	14	35 : 1
0,500	0,500	8	—	8	—		32 : 1
0,400	0,600	6	7,2	9	10,8		26,66 : 1
0,300	0,700	4	14,4	11	3,6		22,85 : 1
0,200	0,800	3	3,6	12	14,4	16 bis 17	20,00 : 1
0,100	0,900	1	10,8	14	7,2		17,77 : 1
0,010	0,990	—	2,88	15	15,12		16,02 : 1
reines Kupfer	1,000	—	—	16	—		16,00 : 1

Auf ganze Lothe berechnet sind erforderlich auf 1 Mark:

16	15¾	15½	15	14	13	12	11	10	9.	8 löthiges Silber
0,3	1	2	4,41	7,76	9,64	11,00	12,26	13,50	14,95	16,50 Blei.

Aus diesen durch die Erfahrung im Allgemeinen bestätigten Zahlen geht hervor, dass man über Verhältnis mehr Blei anwenden muss, um das Kupfer in die Capelle zu bringen, wenn dasselbe mit einer grösseren Silbermenge verbunden ist.

Die nöthige Bleimenge hängt ausserdem noch von der Temperatur ab, in der man abtreibt. Je niedriger sie gehalten wird, um so mehr Blei ist erforderlich und umgekehrt, je höher man sie hält, je weniger ist genügend. Zu heisses Abtreiben ist jedoch, wie bereits angeführt wurde, stets mit einem Silberverluste verbunden. Es ist Regel, den Bleizusatz, für den man die Zahlen der obigen Tabellen als ungefähres Anhalten nimmt, nie unnöthig zu erhöhen.

Da der Capellenzug mit steigender Temperatur wächst, so ist es vorzuziehen, die Bleischwere etwas grösser, als in der Tabelle angegeben, zu nehmen und dann kühler zu treiben.

Die Grösse der anzuwendenden Capelle richtet sich nach der Grösse des Bleizusatzes, indem erfahrungsmässig eine Capelle ihr gleiches Gewicht an Glätte einzusaugen vermag.

Das absolute Gewicht der beim Probieren angenommenen

Einheit beträgt häufig $^1/_{16}$ Loth Cöln. (= 256 Richtpfennigstheile) = $^1/_4$ Probiercentner. Dieses Gewicht wird als 1 Mark genommen und sind danach die Unterabtheilungen gefertigt. Zu jeder Probe wird dann eine Mark abgewogen, oder, ist die Legierung arm, auch $^1/_2$ Mark, dann aber die von unter sich stimmender Probe und Gegenprobe erhaltenen beiden Silberkörner zusammmen bis auf $^1/_4$ Grän verwogen. In Freiberg wird die Mark = 1 Gramm in 1000 Theile getheilt; früher theilte man 1 Gramm als Mark in 16 Loth, à 18 Grän, oder in 16 Loth, à 4 Quentchen, à 4 Pfennig, à 4 Heller. Man wiegt bis auf Milligramme aus und gibt nur die geraden Milligramme an, d. h. nur die geraden Zehntelprocente, z. B. 96,6 statt 96,7. Beim Privatverkauf gibt man das Gewicht auf $^1/_4$ Grän, nahe 1 Milligramm, an. In Frankreich wird zu jeder Probe 1 Gramm oder $^1/_2$ Gramm genommen; 1 Gramm wiegt 280,7564 Richtpfennigstheile. Die absolute Schwere des Probiergewichts ist zwar an sich gleichgültig; obige Schwere zeigt sich jedoch für die Anwendung bequem und passend.

Haupt-verfahren.

Von der Legierung wird, wenn keine Granalien vorliegen, die zu den Proben erforderliche Menge auf poliertem Amboss mit poliertem Hammer so weit ausgebreitet, dass sie bequem mit der Scheere zerschnitten werden kann. Die Schnitzeln lässt man in eine untergesetzte Schale von Porzellan, Kupferblech &c. fallen. Dann wird zu Probe und Gegenprobe auf einer genauen Kornwaage mit der Vorsicht eingewogen, dass man nicht zu kleine Stückchen nimmt, um einem möglichen Verluste desto sicherer vorzubeugen. Dass das Abwiegen mit grösster Genauigkeit und unter Umschaalen geschehen muss, bedarf kaum erinnert zu werden. Das Abgewogene wird in ein möglichst kleines Quadrat von feinem Briefpapier (Skarnitzel) oder ganz dünner Bleifolie gewickelt, in welchem letzteren Falle das Gewicht der Bleifolie von dem Gewichte des richtigen Bleizusatzes in Abzug zu bringen ist. Gewöhnlich macht man nur zwei Proben auf einmal, kann aber noch mehrere zu gleicher Zeit anstellen, wenn sie bei nahe gleichem Gehalte eine gleiche Bleimenge erfordern.

Die nöthige Bleimenge wird auf einer weniger genauen Waage (Vorwaage) abgewogen. Man nimmt zu diesen Proben kein gekörntes Blei, sondern lässt jedes zu einer Probe nöthige

Quantum aus einem Stücke bestehen, welches man von einem dünnen Bleizaine abschneidet. Sind viele Proben dieser Art zu fertigen, so ist es sehr bequem, wenn man das Blei in kugel- oder halbkugelförmige Eingüsse (in ähnlicher Art, wie die Flintenkugeln gefertigt werden) giesst, welche so justiert sind, dass das abgegossene Bleistück 2, 3, 8, 10 &c. Probiermark wiegt. Die Eingussformen bringen beim Abgiessen zugleich auf das Bleistück eine dieses Gewicht angebende Zahl, um Verwechselungen vorzubeugen. Das Blei muss völlig oder bis auf höchst geringe Spuren frei von Silber sein.

Die Proben lassen sich zwar in jedem guten grossen Muffelofen anstellen; gewöhnlich aber bedient man sich kleinerer Öfen, theils der Kohlenersparung wegen, theils weil sich in einem kleineren Ofen leichter eine Temperaturveränderung hervorbringen lässt. Die Construction eines sehr zweckmässigen Ofens ist pag. 28 angegeben.

Nachdem der Ofen zuvor mit Kohlen von passender Grösse ganz voll nachgefüllt ist, wird zu Probe und Gegenprobe auf zwei gehörig abgeäthmete und heisse Capellen, deren immer mehrere im Ofen stehen, der nöthige Bleizusatz aufgetragen, das Muffelloch mit Kohlen geschlossen und sobald das Blei eingeschmolzen ist und zu treiben anfängt, welches bei genügender Hitze des Ofens sehr bald eintritt, die Legierung nachgesetzt, die nun auch schnell in Fluss kömmt (Oker). Einige Probierer haben die Gewohnheit, erst das Silber auf die Capelle zu bringen und wenn dieses rothglüht und das Skarnitzel verbrannt ist, das Blei nachzutragen. Auf diese Weise reicht man mit einer vielleicht um etwas geringeren Bleimenge aus. Dabei kann aber, wenn man das Blei nicht rasch genug nachsetzt, das Silber schmelzen, sich theilweise in die poröse Capelle ziehen und ein Theil der Einwirkung des Bleies entzogen werden (Oberharz und Freiberg). Auch setzt man wohl einen Theil des Bleies auf, dann, wenn dieses treibt, das in Papier gewickelte Probiergut und endlich, wenn das Papier verbrannt ist, den anderen Theil Blei (Hannoversche Münze). Bei diesem Verfahren werden etwa am Rande der Capelle hängen gebliebene Metallkörner ins Metallbad gespült und die Temperatur herabgestimmt.

Zur Beurtheilung der zweckmässigen Hitze beim Abtreiben

dienen die bereits früher (pag. 301) angegebenen Kennzeichen. Der Rauch muss lebhaft wirbeln und man kann anfangs mit Glättrand und Federglätte treiben, wenn viel Blei angewandt wurde, z. B. bei Amalgamiersilber, bei 12löthigem Silber. Brandsilber darf keinen Glättrand ansetzen, weil der Bleizusatz zu gering ist und der Blick nicht heiss genug ausfallen würde. Die Temperatur pflegt unmittelbar nach dem Einschmelzen so hoch zu sein, dass man sie durch Schliessen der unteren Zugöffnung des Ofens etwas zu mässigen hat; auch kann man nach Erfordern die Temperatur des treibenden Metallbades dadurch erniedrigen, dass man die anfangs in der Mitte stehenden Capellen weiter nach der Muffelöffnung vorzieht, oder die Probe mit kalten Capellen oder Scherben umstellt oder ein kaltes Eisen (Kühleisen, Taf. IV. Fig. 86) über sie hält, oder die Kohlen aus der Muffelmündung meist wegnimmt. Geringhaltige Legierungen können anfänglich etwas heisser gehen, als silberreiche; fast reines Silber bedarf zum reinen Abblicken einer geringeren Temperatur, als eine arme Legierung. Die Muffelöffnung bleibt während des Treibens bis auf den Raum, welchen eine oder wenige kleine Kohlen einnehmen, völlig geöffnet. Letztere sollen dazu dienen, dass die Capelle nicht unmittelbar vom kalten Luftzuge getroffen wird. Statt ihrer bedient man sich zweckmässig kleiner Eisenstücke, wie sie pag. 29 (Taf. II. Fig. 25) beschrieben sind.

Sobald das Treiben etwas vorgeschritten ist, kömmt noch ein neues Kennzeichen zur Beurtheilung desselben hinzu, nämlich: die Farbe des von dem flüssigen Metalle frei gewordenen Theils (Randes) der Capelle, welche rothbraun sein muss; ist sie weiss, so geht die Probe zu heiss, würde sie schwarz, so geht sie zu kalt.

Erhöht wird die Temperatur durch Zulegen der Muffelmündung mit einer glühenden Kohle, durch Öffnen der Zugöffnungen des Ofens, durch ein Zurückschieben der Capellen nach dem hinteren Theile der Muffel und Herausnehmen der leeren Capellen oder Scherben. Das Gerathen der Proben hängt, ausser von der Wahl des richtigen Bleizusatzes, vorzugsweise von der guten Leitung der Temperatur während des Treibens und Blickens ab; und letztere steht nur durch sorgfältige Übung zu erlernen.

Je mehr sich die Probe dem Blicke nähert, um so kugelförmiger wird sie.

Sobald das Regenbogenfarbenspiel aufgehört hat, tritt ein reiner heller Glanz hervor; die Probe blickt und ist nun beendigt; sie wird nach und nach langsam der Muffelöffnung genähert, in der man sie eine Zeit lang stehen lässt, um nicht durch zu schnelle Abkühlung ein Spratzen hervorzurufen (pag. 302). Sobald es blicken will, schliesst man die Muffelmündung halb mit einem Steine, um die Luft etwas abzuschliessen, da gerade in diesem Augenblick das Silber Sauerstoff absorbiert und nachher spratzt. Doch scheinen auch atmosphärische Zustände auf das Spratzen einzuwirken. Wird ein grösseres Silberkorn nach dem Blicken noch längere Zeit erhitzt, so entstehen unter Verflüchtigung von Silber auf der Oberfläche des flüssigen Kornes einzelne Erhabenheiten, die sich zuweilen in einer Kruste zusammenreihen und nach dem Erkalten des Silberkornes eine matte silberweise Farbe besitzen. Nach Plattner scheint eine solche Ausscheidung aus einer Verbindung von metallischem Silber mit Silberoxyd zu bestehen und dürfte, analog dem übergaaren Kupfer, als überfeines Silber zu betrachten sein.

Bei gut gerathenen Proben wird Probe und Gegenprobe gleichzeitig oder unmittelbar nach einander blicken und das Gewicht der mit einer Bürste von Schweinehaaren gereinigten Körner gut stimmen. Zeigt sich eine die dieserhalb bestehenden Bestimmungen übersteigende Differenz, z. B. über ½ Grän, im Gewichte, so muss die Probe wiederholt werden. Differiert bei einem Silberbarren die Ober- und Unterprobe, so kann man die Differenz durch 3 theilen, dem geringsten Gehalte ⅓ zusetzen und vom höchsten ⅔ abziehen, wo dann der gefundene Gehalt erfahrungsmässig nahe mit dem wirklichen Gehalte übereinstimmt, wenn man den Barren umschmilzt.

Ausser der entstehenden Gewichtsdifferenz bemerkt man bei Proben, welche mit zu vielem Bleie angestellt sind, dass die Körner statt einer stark halbkugelförmigen, eine mehr kugelförmige Gestalt haben, leichter spratzen und sich von selbst von der Capelle abzulösen scheinen, an der sie, wenn die Proben nicht sehr heiss beendigt sind, wenig anhaften. Der Theil, welcher auf der Capelle

sass, ist dann wohl von Bleioxyd gelb gefärbt. Blicken die Proben schlecht, ist das Silberkorn flach und hat es scharfe Ränder, zeigen sich auf seiner Oberfläche graue oder schwarze Flecken von Kupferoxyd und haftet es sehr fest an der Capelle, so sind dieses, wenn die richtige Temperatur angewandt wurde, Anzeigen, dass nicht die gehörige Menge Blei zu der Probe genommen wurde.

Nach dem Aufhören der Regenbogenfarben darf der Blick weder zu schnell noch zu langsam hervortreten; erscheint er innerhalb der nöthigen Grenzen, so ist das Korn glänzend, rund (mit äusserst schwacher Andeutung von Krystallflächen), lässt sich leicht von der Capelle, deren Boden völlig trocken ist, ohne von erstarrter Glätte zu glänzen, trennen und ist unten weiss und körnig. Erfolgt der Blick zu schnell, so ist das Korn an einigen Stellen wie poliert, an anderen matt, haftet mehr an der Capelle und ist unten häufig löcherig; geht das Blicken zu langsam vor sich, so ist die Oberfläche des Korns mattweiss, zeigt mehr oder weniger grosse Eindrücke, hat mehr oder weniger Flecken von Kupferoxyd, haftet stark an der Capelle und hat auch wohl einen Bleisack.

Das Aussehen der Capelle lässt zuweilen auf die Qualität der Beimengungen im Probiergute schliessen. Bei reinem Blei hat die Capelle eine stroh- bis orangegelbe Farbe; Kupfer veranlasst eine grüne oder dunkelbraune Farbe; Eisen gibt einen dunkeln Fleck, hauptsächlich kurz nach dem Anfange der Operation, auch Veranlassung zu einem dunkeln Ringe; Zink hinterlässt einen gelblichen Fleck, entlässt während des Processes eine leuchtende Flamme und reichlichen Dampf, wobei ein nicht unbedeutender Silberverlust stattfindet; Zinn bildet eine graue und Antimon eine lockere gelbe Schlacke, welche die Capelle zum Bersten bringt. Letztere Metalle erfordern zur gehörigen Oxydation eine reichliche Menge Blei.

Da während der ganzen Dauer der Operation die Aufmerksamkeit in Anspruch genommen wird, so pflegt man nur gleichzeitig auf 2 Capellen abzutreiben. Das höchste, was gestattet sein möchte, ist, zwei verschiedene Proben, also auf 4 Capellen, gleichzeitig abzutreiben; dann muss aber die Muffel so breit sein, dass 4 Capellen in einer Reihe neben einander bequem Platz haben.

In Freiberg beschickt man 1 Mark Brandsilber bei 98,4—99,2 Proc. Silbergehalt mit dem 4fachen Blei, Amalgamiersilber bei 78—85½ Procent Silber mit dem 13—16fachen, Extractionssilber bei 98—98,6 Silber mit dem 5—6fachen Blei. Bei Münzproben und Bruchsilbern wird mehr Blei genommen. Münzen müssen, wenn sie weiss gesotten sind, zuvor gereinigt werden, und von Bruchsilbern nimmt man Granalienprobe.

In der früheren Münze zu Clausthal nahm man zur granulierten Tiegelprobe bei 12löthig beschickten Thalern auf 4 Loth Probiergut 42 Loth Blei und bei der Stockprobe (fertigen Thalern) doppelte Mengen; beim Probieren von Brandsilber zu 4 Loth Probe 16 Loth Blei. Am Unterharze nimmt man auf 16 Loth Brandsilber und Blicksilber 40—50 Loth Blei.

Statt mit Blei können diese Legierungen auch mit Wismuth abgetrieben werden. Das gewöhnliche Wismuth des Handels pflegt aber zu unrein hierzu zu sein und muss durch Abtreiben und Reduction des Wismuthoxydes zuvor gereinigt werden. Es genügt zum Abtreiben etwa die Hälfte der Menge, welche von Blei erforderlich sein würde und die Körner spratzen selten oder nie. Da aber das Wismuth theurer ist und eher Übelstände als Vortheil bei der Operation hervorruft, so ist die Anwendung desselben nicht gebräuchlich. Da Wismuth sehr leichtflüssig ist, so ist das Metall fast in stetem Sieden befindlich, wodurch leicht kleine Tröpfchen umhergeschleudert werden. Ausserdem gibt das leichter als Bleiglätte schmelzbare Wismuthoxyd durch das leichtere Eindringen in die Poren der Capelle zu bedeutenderen Silberverlusten Veranlassung und das Silberkorn bleibt immer Wismuth haltend. Dichtere Capellen und niedrigere Temperatur können in etwas diese Übelstände beseitigen. Das Blicken der Proben ist deutlicher und entschiedener. Es ist im Nachfolgenden das Abtreiben mit Wismuth nicht weiter berücksichtigt.

Capellenzug.

Der bei jedem Abtreiben stattfindende Capellenzug ist bereits (pag. 284) erwähnt. Die Grösse desselben ist sehr verschieden und um so grösser, in je höherer Hitze das Abtreiben vorgenommen wurde, je poröser die Capellen sind und je grössere Bleimengen bei gleichem Gehalte der Legierung angewandt wurden.

Ausserdem richtet er sich wesentlich nach dem Gehalte der Legierung. Dieser Verlust ist selten constant, wenn auch dieselbe Legierung in demselben Ofen, mit gleichen Capellen und von demselben Probierer angestellt wird. Deshalb hat diese Probiermethode, obschon sie einen so hohen Grad von Genauigkeit gewährt, wie keine andere Metallprobe auf trockenem Wege, dennoch eine Unsicherheit in ihren Resultaten. Sie gibt den Silbergehalt, und zwar um eine veränderliche Menge zu geringe an. Dieser Verlust ist von der Münzcommission zu Paris abgeschätzt, wie die folgende Vergleichungstabelle für die Silberproben, welche im Probierlaboratorio der Münz- und Medaillen-Commission zu Paris angenommen ist, angibt:

Wahrer Silbergehalt	Durch die Capellenprobe gefundener Silbergehalt	Verlust oder Silbermenge, welche dem durch Cupellation gefundenen Gehalte zuzurechnen ist	Wahrer Silbergehalt	Durch die Capellenprobe gefundener Silbergehalt	Verlust oder Silbermenge, welche dem durch Cupellation gefundenen Gehalte zuzurechnen ist
1000	998,97	1,03	500	495,32	4,68
975	973,24	1,76	475	470,50	4,50
950	947,50	2,50	450	445,69	4,31
925	921,75	3,25	425	420,87	4,13
900	896,00	4,00	400	396,05	3,95
875	870,93	4,07	375	371,39	3,61
850	845,85	4,15	350	346,73	3,27
825	820,78	4,22	325	322,06	2,94
800	795,70	4,30	300	297,40	2,60
775	770,59	4,41	275	272,42	2,58
750	745,48	4,52	250	247,44	2,56
725	720,36	4,64	225	222,45	2,55
700	695,25	4,75	200	197,47	2,53
675	670,27	4,73	175	172,88	2,12
650	645,29	4,71	150	148,30	1,70
625	620,30	4,70	125	123,71	1,29
600	595,32	4,68	100	99,12	0,88
575	570,32	4,68	75	74,34	0,66
550	545,32	4,68	50	49,56	0,44
525	520,32	4,68	25	24,78	0,22

Wie schon gesagt, sind diese Zahlen jedoch nicht constant und differieren nach den Umständen, unter denen man arbeitet.

In Freiberg hat man etwas abweichende Resultate erhalten.

Bei Brandsilber fand man wegen des Capellenzuges 0,0015—0,002 Silber zu wenig; in den mittleren Gehalten ist derselbe in der Tabelle zu niedrig angegeben. Es wurden z. B. gefunden auf nassem Wege 11 Loth 17,6 Grän, auf trockenem Wege 11 Loth 16 Grän, demnach Differenz 1,6 Grän = 0,00555, während dieselbe nach der Tabelle 0,00452 ist. Dabei sind aber 16 Bleischweren angewandt, während die Differenz nach der Tabelle bei 11 Bleischweren erfolgte. Nach Plattner gibt Feinsilber mit dem 5fachen Blei oft bis 0,009, d. h. pro Mark 2,592 Grän Verlust; Brandsilber mit 15 Loth Feine und dem 5fachen Blei 1,2—1,7 Grän = 0,0042—0,0059; Raffinatsilber mit 11—12 Loth Silber und dem 14—16fachen Blei 2,1—2,4 Grän = 0,0073—0,0083 Verlust.

Schon frühere Versuche (1761—1769) Tillet's zeigten nicht nur, dass das Abtreiben den Silbergehalt der Legierungen zu geringe angibt, sondern auch, dass die Capelle etwa das Doppelte des fehlenden Silbers enthält, und dass folglich das Probekorn niemals ganz rein ist, sondern immer etwas Blei und Kupfer zurückhält. Will man diese Metalle nachweisen, so löst man ein oder mehrere reingebürstete Silberkörner in reiner Salpetersäure, fällt das Silber aus der sehr verdünnten Lösung durch Salzsäure ab, dampft die filtrierte Flüssigkeit ein bis auf ein geringes Volum und untersucht sie nun mit Ätzammoniak, Eisencyankalium und Schwefelsäure.

Aus der nachstehenden Übersichtstabelle [1]) ergeben sich die Silbergehalte der in Deutschland jetzt üblichen Silbermünz-Legierungen:

[1]) Karmarsch, technische Bemerkungen über das Münzwesen. Mitthl. d. Hannov. Gewerbe-Vereins 1855, Lief. 2, pag. 95. — Annuaire pour l'an 1856, publié par le Bureau des Longitudes. Paris, Mallet-Bachelier, pag. 125.

Länder	Münzsorten	Feingehalt		
		Loth	Grän	Tausendstel
Zollverein	Doppelthaler oder $3\frac{1}{2}$ Guldenstücke	14	7,2	900
Preussen	Thaler	12	—	750
	Sechstel	8	6	$520\frac{5}{6}$
	Zwölftel	6	—	375
	Ganze und halbe Silbergroschen	3	10	$222\frac{2}{9}$
Sachsen	Thaler	12	—	750
	Drittel	10	12	$666\frac{2}{3}$
	Sechstel	8	6	$520\frac{5}{6}$
	Doppelneugroschen	5	—	$312\frac{1}{2}$
	Einfache und halbe Neugroschen	3	12	$229\frac{1}{6}$
Hannover	Thaler	12	—	750
	Sechstel und Zwölftel	8	6	$520\frac{5}{6}$
	Gutegroschen	5	—	$312\frac{1}{2}$
	Sechser	3	9	$218\frac{3}{4}$
Mecklenburg	Thaler	12	—	750
	Drittel	10	12	$666\frac{2}{3}$
	Sechstel	8	6	$520\frac{5}{6}$
	Zwölftel	8	—	500
	Schillinge	3	6	$208\frac{1}{3}$
Hamburg	Schillinge	6	—	375
	Sechslinge	4	—	250
	Dreilinge	3	—	$187\frac{1}{2}$
Bremen	Halbe Thaler	15	14	$986\frac{1}{3}$
	Sechstel und Zwölftel	11	15	$739\frac{7}{12}$
	Groten	4	9	$281\frac{1}{4}$
Österreich	Doppelgulden, Gulden, Zwanziger und Zehner	14	7,2	900
	Sechser	7	—	$437\frac{1}{2}$
Süddeutsche Zollvereins-Staaten	Doppelte, einfache und halbe Gulden	14	7,2	900
	Sechser und Groschen	5	6	$333\frac{1}{3}$
	Kreuzer (in Baiern)	2	12	$166\frac{2}{3}$
	„ (in Hessen-Darmstadt)	2	9	$156\frac{1}{4}$

Die Scheidemünzen der Schweiz und Frankreichs werden aus einer Mischung von 95 Kupfer, 4 Zinn und 1 Zink geschlagen. Die Schweizer Rappen erhalten einen Zusatz von Neusilber.

Es sollen in 1000 Theilen enthalten sein:

in Stücken von	Silber	Kupfer	Zink	Nickel
20 Rappen	150	500	250	100
10 „	100	550	250	100
5 „	50	600	250	100

Die Französischen Franken sind zu 14 Loth 7,2 Grän, die Englischen Silbermünzen zu 14 Loth 14,4 Grän ausgeprägt.

§. 70. Legierungen von Silber und Gold, sowie Legierungen von Silber und Platin.

Der Silbergehalt wird nach Methoden bestimmt, welche bei den Proben auf Gold und Platin angegeben sind.

Zweites Kapitel.

Silberproben auf nassem Wege.

§. 71. Gay-Lussac's Titrierprobe.

Entstehung. Die erkannten Unvollkommenheiten der Capellenprobe (pag. 284) veranlassten das Französische Finanzministerium, 1829 eine besondere Commission zu ernennen, um das übliche Probierverfahren zu prüfen und die Veränderungen anzugeben, welche damit vorgenommen werden könnten. Gay-Lussac, welcher an dieser Commission Theil nahm, schlug ein schon früher von ihm in seinem Laboratorio angewandtes neues Verfahren vor, welches sich bei weiterer Ausbildung bis zu einem solchen Grade der Vollkommenheit und praktischen Brauchbarkeit bewährte, dass es fast mathematische Schärfe erreichen lässt und gegenwärtig in Frankreich und in den der Münzconvention vom 30. Juli 1838 beigetretenen Deutschen Staaten bei Ausprägung der Münzen gesetzlich eingeführt ist (pag. 329). Gay-Lussac beschrieb das Verfahren in dem pag. 6 angeführten Werke. Es soll im Nachfolgenden unter Zufügung einiger Bemerkungen nur eine kurze Beschreibung dieser Probiermethode gegeben werden und muss in Bezug auf weitere Details auf das Werk von Gay-Lussac selbst verwiesen bleiben.

Nach dem Probierverfahren Gay-Lussac's auf nassem Wege findet man den wahren Silbergehalt der Legierung, wenn man ein bestimmtes Gewicht derselben in reiner Salpetersäure auflöst und dann die Menge einer Kochsalzlösung von bekannter Stärke sucht, welche gerade hinreichend ist, den ganzen Silbergehalt der Auflösung als Chlorsilber (Silberchlorür) niederzuschlagen.

Verfahren.

Demnach wird also der Silbergehalt nicht durch das Gewicht des abgefällten Chlorsilbers gesucht, sondern aus der genau gefundenen Menge der verbrauchten Kochsalzlösung bestimmt, deren Stärke man durch vorgängige Versuche völlig genau kennt.

Man kann nun entweder das Gewicht der verbrauchten Kochsalzlösung oder deren Volum bestimmen. Ersteres erfordert etwas weniger complicierte Apparate, verlangt aber bei der Ausführung mehr Zeit als die zweite Methode, die man für die Praxis angenommen hat.

Will man die Genauigkeit, welche durch dieses Probierverfahren zu erreichen steht, wirklich erlangen, so ist es erforderlich, den Silbergehalt bereits annähernd durch eine Capellenprobe, durch eine vorläufige Untersuchung auf nassem Wege oder aus früheren Erfahrungen zu kennen. Das Vorhandensein von Kupfer, Blei oder irgend einem anderen Metalle (mit Ausnahme von Quecksilber) in der Auflösung des Silbers, hat auf die zu seiner Fällung nöthige Kochsalzmenge keinen erkennbaren Einfluss, so dass ein gleiches Gewicht Silber, mag es nun rein oder mit andern Körpern in Verbindung sein, um ausgefällt zu werden, stets eine gleiche Menge Kochsalzauflösung bedarf.

Dass alles Silber ausgeschieden ist, erkennt man daran, dass ein neuer kleinster Zusatz von Kochsalzlösung keine Trübung in der Lösung mehr hervorbringt. Um jede entstehende Trübung zu erkennen, ist es nöthig, dass die Auflösung klar sei und dieses erreicht man dadurch, dass man vor jedem neuen Zusatze von Kochsalzlösung die milchige Trübung einige Minuten heftig in der Lösung schüttelt, wobei das Chlorsilber zusammenbackt und die Lösung klar werden lässt, indem es sich leicht und vollständig zu Boden setzt.

Zur Ausführung der nassen Probe dem Volum (der

Kochsalzlösung) nach wird nun erforderlich, dass man sich eine Kochsalzlösung von der Stärke darstellt, dass jedes Deciliter (= 100 Cubiccentimeter oder ein Wasservolum, welches 100 Gramm wiegt) derselben genau die Lösung von 1 Gramm chemisch reinen Silbers (siehe dessen Darstellung pag. 129) in Salpetersäure zersetzt. Sie wird die Normalkochsalzlösung genannt. Ferner hat man eine genau 10fach schwächere Kochsalzlösung, die Zehntkochsalzlösung, herzurichten, von der jedes Liter 1 Gramm chemisch reinen Silbers abzufällen vermag. Ausserdem bedarf man eine Auflösung von Silber in Salpetersäure, welche in 1 Liter Flüssigkeit genau 1 Gramm Silber aufgelöst enthält; sie heisst Zehntsilberlösung.

Der Apparat, dessen man sich bedient, muss zunächst in einem Gefässe A (Fig. 108, Taf. V.) zur Aufbewahrung der Normalkochsalzlösung bestehen; letztere gelangt durch die Röhren Z Z bei Öffnung der Hähne Z′ und R in die Glaspipette Q. Während sich diese mit der Lösung füllt, entweicht die in ihr enthaltene Luft aus dem geöffneten Hahne R′. Die Pipette Q ist so gross, dass sie bis zu dem Strich a b angefüllt ein Deciliter Normalsalzlösung fasst und aus ihrer Mündung c, wenn diese geöffnet wird, in einem zusammenhängenden Strahle auslaufen lassen kann. Bei Verschluss der Hähne R und R′ dient die Schraube V, welche mit einer Öffnung in Verbindung steht, dazu, ein wenig Luft eintreten zu lassen und dadurch einen langsamen Abfluss der Normallösung bei c zu bewirken. In den Blechcylinder F hat man eine Flasche von ähnlicher Form wie Fig. 109 gestellt; sie enthält die Auflösung der zu untersuchenden Legierung in Salpetersäure und man lässt nun das ganze Deciliter Normalsalzlösung aus der Pipette Q in sie hineinlaufen. Die Flasche wird jetzt wieder aus dem Blechcylinder F weggenommen und nachdem sich ihr Inhalt nach vorgängigem Schütteln geklärt hat, untersucht man mittelst der Zehntsilber- und der Zehntkochsalzlösung, ob noch eine Trübung durch eine derselben entsteht. Um mittelst der Normalsalzlösung das Silber sogleich möglichst vollständig ausgefällt zu erhalten, ist es erforderlich, eine solche Menge der Legierung in Salpetersäure zur Probe aufzulösen, dass in ihr möglichst genau 1 Gramm reines Silber enthalten ist.

Da man bereits annähernd den Gehalt der zu untersuchenden Legierung kennt, oder durch eine vorläufige Probe bestimmt hat, so sieht man diese annähernde Gehaltsbestimmung vorläufig als richtig an und berechnet danach, wieviel der Legierung man einwiegen muss, damit in der abgewogenen und in Salpetersäure aufzulösenden Menge derselben 1 Gramm Silber enthalten ist. Vorher berechnete Tabellen, wie sie Gay-Lussac mittheilt, überheben den Probierer noch dieser leichten Berechnung.

Die Zehntsilberauflösung bereitet man dadurch, dass man 1 Gramm chemisch reinen Silbers in 7—8 Gramm reiner Salpetersäure auflöst und diese Lösung bis zu 1 Liter Flüssigkeit mit destilliertem Wasser verdünnt. Man bedient sich hierzu eines Kolbens Fig. 110, welcher, bis zu dem Theilstriche a b angefüllt, 1 Liter Flüssigkeit fasst. Die Zehntsilberlösung wird in einer Flasche mit Glasstöpsel aufgehoben. Zum Gebrauche bei den Proben füllt man davon in ein Glas F Fig. 111, welches etwa $\frac{1}{2}$ Liter fasst und mit einem Korkstöpsel verschlossen wird, durch welchen eine Saugröhre P geht, welche auf die Weise geaicht ist, dass, wenn sie bis zu dem Striche c d gefüllt ist, sie ein Cubiccentimeter (= dem Volum von 1 Gramm Wasser) herausfliesen lässt. Um nun mittelst der Saugröhre P ein Cubiccentimeter Flüsssigkeit, — welches $\frac{1}{1000}$ des Gesammtvolums entspricht, in dem jetzt 1 Gramm Silber aufgelöst enthalten ist, — herauszunehmen, hebt man die in die Flasche F eingetauchte Saugröhre wieder hervor, während man ihr oberes Ende mit befeuchtetem Finger schliesst und lässt durch gelindern Druck desselben, wodurch also etwas Luft eintreten kann, die Flüssigkeit aus der untern Öffnung o bis zu dem Theilstriche c d abfliessen. Jetzt schliesst man durch stärkeren Fingerdruck die Röhre sogleich völlig, bis man sie über eine Flasche gebracht hat, in welche sich ihr Inhalt durch Wegheben des Fingers entleeren soll. Ein auf diese Art genommenes Cubiccentimeter nennt man ein Tausendstel; es ist leicht, $\frac{1}{2}$, selbst $\frac{1}{4}$ Tausendstel ausfliessen zu lassen.

Zur Bereitung der Normalkochsalzlösung nimmt man als vorläufiges Anhalten, dass, wenn Salz und Wasser rein wären, man auf 100 Liter Flüssigkeit 542,740 Gramme Kochsalz nöthig

hätte. (Eine leichte stöchiometrische Rechnung führt zu diesem Resultate.) Es genügt jedoch käufliches Kochsalz anzuwenden, von dem man sich in gewöhnlicher Temperatur eine grössere Quantität gesättigter Auflösung darstellt und solche filtriert aufbewahrt. Man erfährt, wie viel Salz sie enthält, wenn man eine bestimmte Menge davon abdampft. Man habe nun z. B. gefunden, dass 100 Gramm derselben nach dem Abdampfen 24 Gramm trockenes Salz geben, so bedarf man für 100 Liter Normalsalzlösung

$$24 : 100 = 542{,}74 : x = 2261{,}4 \text{ Gramm}$$

concentrierte Kochsalzlösung. Diese 2261,4 Gramm Lösung werden daher bis zu 100 Liter Flüssigkeit mit Wasser verdünnt.

Man kann diese Mischung sogleich in dem Gefässe A (Fig. 108) vornehmen. Nach gutem Umrühren spült man die Röhre Z Z und die Pipette Q mit dieser Auflösung aus und schreitet nun zur Rectification der Normalsalzlösung. Zu diesem Zwecke bereitet man sich zunächst eine vorläufige Zehntsalzauflösung dadurch, dass man 1 Masstheil der noch unrectificierten Normalsalzlösung mit 9 Masstheilen Wasser vermischt. Man kann zu diesem Zwecke die Pipette Q bis zum Striche a b füllen und lässt dann ihren Inhalt in einen völlig reinen Literkolben (Fig. 110) fliessen, den man darauf genau bis zum Striche a b mit Wasser anfüllt und damit genau mischt.

Mit einer eben solchen Saugröhre, wie Fig. 111 zeigt, welche, bis zum Striche c d gefüllt, ebenfalls ein Cubiccentimeter Flüssigkeit fassen und auslaufen lassen kann, vermag man Tausendstel der Kochsalzlösung zu nehmen.

Man hat zugleich in mehreren Flaschen, von einer durch Fig. 109 bezeichneten Form, in jeder 1 Gramm chemisch reines Silber in reiner Salpetersäure aufgelöst. Man lässt nun zu den Lösungen in zwei dieser Probeflaschen zu jeder ein Deciliter (d. h. den Inhalt der bis zum Merkstrich gefüllten Pipette Q Fig. 108) der zu rectificierenden Normalkochsalzlösung einfliessen. Nach dem Schütteln und Klären der Flüssigkeiten untersucht man die eine durch Zusätze von Tausendsteln der Zehntsilberlösung, die andere durch Zusätze von Tausendsteln der vorläufigen Zehntsalzlösung. Vor jedem neuen Zusatze eines

Tausendstels muss sich die Lösung durch Schütteln wieder geklärt haben.

Entsteht durch die Zehntsalzlösung noch eine Trübung, so ist die Normalsalzlösung noch zu schwach; entsteht durch die Silberlösung eine Trübung, so ist sie zu stark.

Wir wollen annehmen, die obige Normallösung sei z. B. um 5 Tausendstel zu schwach gefunden, so hat man

995 : 2261,4 = 5 : x = 11,36, d. h. man hat noch 11,36 Gramme der concentrierten Kochsalzauflösung der anzufertigenden Normalsalzlösung zuzusetzen und genau damit umzurühren.

Hätte man dagegen die Flüssigkeit um 5 Tausendstel zu stark gefunden, so hätte man

1005 : 100 = 5 : x = 497,51

d. h. man müsste ihr noch 479,51 Gramm Wasser zusetzen.

In beiden Fällen wird die Normalsalzlösung dem Gehalte, welchem sie entsprechen muss, näher gebracht sein. Um wieviel dieses geschehen ist, hat man durch neue Proben auf dieselbe Art zu untersuchen, nachdem man Röhren (Fig. 108) und Pipette mit der neuen Flüssigkeit zuvor ausgespült hat. Man muss mit diesen Proben und der Rectification fortfahren, bis man eine richtige Normalsalzlösung dargestellt hat. Da es aber sehr schwierig ist, diese vollkommen richtig zu erhalten, so sieht man sie als gut zubereitet an, wenn die Proben nur $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{8}$ Tausendstel Differenz über oder unter der verlangten Normalstärke angeben. Jetzt erst kann man sich eine richtige Zehntsalzlösung bereiten.

Für die Anwendung bei den Proben hält man von letzterer in einem eben solchen Glase F (Fig. 111) mit Saugröhre P, wie man für die Zehntsilberauflösung anwendet, vorräthig. Jedes von ihr mit der Saugröhre genommene Cubiccentimeter entspricht jetzt genau $\frac{1}{1000}$ der Kochsalzmenge, welche zur Abfällung von 1 Gramm Silber erforderlich ist. Ein Tausendstel von der Zehntsilberlösung mit einem Tausendstel von der Zehntsalzlösung vermischt, zersetzen sich gegenseitig ganz vollständig.

Dass die Anfertigung einer neuen Normalsalzauflösung schneller geht, wenn man von einer früheren Normallösung noch

eine richtige Zehntsalzlösung anfertigen und zurückbehalten kann, ergibt sich leicht aus dem bereits Gesagten.

Das Gefäss A (Fig. 108) zur Aufbewahrung der Normalsalzlösung kann aus Glas oder, wie gewöhnlicher, aus Kupferblech bestehen, welches innen gut mit einem passenden Firnis überzogen oder mit Pech ausgegossen ist, um eine Einwirkung von Kochsalz auf Kupfer zu verhindern. Der Deckel des Gefässes ist concav und hat eine Öffnung, welche durch einen mit Leder gedichteten Schraubenstöpsel verschlossen wird. Durch den Schraubenstöpsel geht noch eine Glasröhre l bis nahe auf den Boden hinab, durch sie kann zwar Luft zutreten, aber es kann keine Verdunstung stattfinden; n ist ein Stöpsel, durch welchen die Glasröhre verschlossen wird, wenn der Apparat nicht im Gebrauche ist. Die aus dem Gefässe abgehende Röhre Z Z enthält ein in ihr befindliches Alkoholthermometer, welches die jedesmalige Temperatur der Normallösung anzeigt. Die Pipette Q wird durch einen kleinen hölzernen, an eine Mauer oder einen Fensterrahmen befestigten Apparat unbeweglich und senkrecht erhalten. Etwa 3—4 Zoll von ihrem Ende geht die Ausflussröhre der Pipette Q durch einen mit seiner weiten Öffnung nach unten gekehrten Trichter, an welchem ein Rohr T angelöthet und dazu bestimmt ist, die salpetrigsauren Dämpfe abzuleiten, welche der Trichter auffängt. Man kann die Röhre T bei t entweder schon durch ein Fenster ins Freie leiten oder bringt sie mit einem Kasten D in Verbindung, in dem eine Lampe oder ein Kohlenbecken zur Beförderung des Zuges steht und aus dem dann alle Dämpfe durch das Rohr p in einen Rauchfang abziehen.

F ist ein Cylinder von verzinntem Eisenbleche, in welchen eine Flasche von der Form Fig. 109 gestellt ist. Letztere enthält die zur Probe abgewogene Legierung oder das Feinsilber, welches in ihr selbst in Salpetersäure aufgelöst wurde. Der Cylinder F ist mit dem Wischzeuge M fest verbunden und mit ihm in Leisten L L leicht so beweglich, dass je nach Erfordern der Cylinder oder das Wischzeug unter die Öffnung c der Pipette gebracht werden kann. Dieses Wischzeug besteht aus einem mit Leinwand überzogenen Schwamme oder einem elastischen, mit Tuch überzogenen Eisendrahtgeflechte.

Will man die Pipette Q mit Normalsalzlösung füllen, so verschliesst man ihre Mündung c mit dem Finger, öffnet die betreffenden Hähne R und R′ und lässt von der Lösung so lange hineinlaufen, bis sie etwas über den Merkstrich a b aufsteigt. Dann schliesst man die Hähne R und R′, nimmt den Finger weg, bringt das Ende c der Pipette mit dem Wischzeuge in Berührung und lässt durch sehr langsames Eintreten von Luft durch die Schraube V die Lösung genau bis zum Theilstriche a b abfliessen; schliesst sodann die Schraube V und öffnet sie von neuem, wenn man den Cylinder mit seiner Flasche unter die Öffnung geschoben hat, wodurch dann in letztere der Inhalt der Pipette langsam einfliesst. Der oder die letzten Tropfen, welche in der Öffnung der Röhre bei c hängen bleiben und nicht im zusammenhängenden Strahle mit ausfliessen, werden bei keiner Probe und Rectification mit in Betracht gezogen, und durch eine abermalige Berührung mit dem Wischzeuge weggenommen.

Um Verwechselungen zu vermeiden, ist jede Flasche (Fig. 109) und ihr Stöpsel mit einer Nummer versehen. Um das Schütteln der Flaschen zu erleichtern, hat Gay-Lussac einen Apparat (Fig. 112) angegeben, welcher 10 Flaschen fasst, oben durch die Feder R gehalten wird und unten mit einer Spiralfeder in Verbindung steht. Die Flaschen werden in ihm durch kleine Keile befestigt, ausserdem muss er eine Vorrichtung enthalten, welche während des Schüttelns die Stöpsel der Flaschen festdrückt. Letztere ist in der Zeichnung nicht angegeben.

Noch ein anderer Apparat fasst 10 Flaschen, um in ihnen, im Wasser oder Sandbade, die Legierungen aufzulösen.

Als Beispiel für die Ausübung der nassen Probe dem Volum nach sei eine Vereinsmünze (ein 2 Thlr.- = 3½-Guldenstück) zu untersuchen. Man weiss, dass in solcher in 1000 Theilen 900 Theile Silber und 100 Theile Kupfer (14 Loth 7,200 Grän Silber in der Mark) enthalten sein müssen. Es ist eine Abweichung von 3 Tausendsteln im Gehalte auf oder ab unbeschadet ihrer Gültigkeit nach dem Münzgesetze gestattet.

Um die Menge der Legierung zu bestimmen, welche man zur Probe einwiegen muss, macht man nun die Berechnung dieser

Gewichtsmenge nicht für den Gehalt von 900 Tausendsteln, sondern für einen Gehalt von 897 Tausendstel, weil die Erfahrung gelehrt hat, dass es weit sicherer und einfacher ist, bei Beendigung der Proben den Gehalt durch Zusatz von Tausendsteln der Zehntsalzlösung zu erhöhen, als gezwungen zu sein, Zehntsilberlösung zuzusetzen, ihn also niedriger zu finden, als man bei der Berechnung und dem Abwigen der Legierung nach dem angenommenen Gehalte vermuthet hat. Die Lösungen, zu denen man Zehntsilberlösung zugesetzt hat, klären sich weit schwieriger, als wenn man Zehntsalzlösung zusetzen muss. Oft klären sie sich gar nicht, so dass man gezwungen ist, eine neue Probe mit etwas mehr einzuwiegender Legierung zu beginnen.

Da wir in unserem Beispiele also annehmen, in 1000 Theilen seien 897 Theile reines Silber enthalten, so müsste man, um 1000 Theile feines Silber zu haben, 1114,83 Tausendstel der Legierung einwiegen [1]). Da es aber unmöglich ist, diesen Bruch von einem Tausendstel auf der Waage dem Gewichte nach genau zu nehmen, so wiegt man 1115 Tausendstel, d. h. 1,115 Gramme, zur Probe ein. Nun sucht man noch den genauen Gehalt, welcher dieser runden Summe entspricht und dazu hat man

$$1115 : 1000 = 1000 : x = 896{,}86$$

---

[1]) Metallgemische pflegen nicht so zu erkalten, dass die erstarrte Legierung eine durchaus gleichförmige Beschaffenheit zeigt. Diejenigen Stellen, welche am schnellsten erkalten, pflegen am reichsten an dem strengflüssigsten Metalle zu sein; diejenigen hingegen, welche beim Erkalten am längsten flüssig bleiben, am reichsten an dem leichtflüssigsten Metalle. Sehr auffallend tritt diese Erscheinung bei den aus Kupfer und Zinn bestehenden Legierungen hervor, weit weniger auffallend bei den Legierungen aus Kupfer und Silber. Die 2 Thaler-Stücke sind nun aus Zainen c d e f (Fig. 113) ausgeschnitten, an denen die Ränder c d e f etwas schneller erkalten, als die Mitte, daher letztere um eine, jedoch fast verschwindende, Menge reicher an Kupfer, als die Mitte des Zains sind. An den Stellen x und y kann daher die Münze etwas ärmer als in der Mitte sein. Um nun jedenfalls einen richtigen mittleren Gehalt derselben durch die Probe zu bekommen nimmt man von der Münze einen Quadranten weg und scheidet dann die Stücke a und a' zu den Proben aus; von jedem Stück nimmt man dann etwa gleiches Gewicht zu jeder einzelnen Probe.

d. h. man geht davon aus, die Legierung enthalte in 1000 Theilen 896,86 Theile Silber und nicht 897,00.

Die abgewogene Probe wird ohne Verlust in die Flasche gebracht, 6—10 Gramm Salpetersäure von 32° zugesetzt und im Marienbade aufgelöst. Mit einem in eine rechtwinklig gebogene Glasröhre endenden kleinen Blasebalge treibt man die gebildete salpetrige Säure aus der Flasche. Diese stellt man hierauf in den Blechcylinder F (Fig. 108), füllt die Pipette Q auf die angegebene Art und lässt ihren Inhalt in die Flasche fliessen. Im Schüttelapparate wird hierauf der Inhalt der Flasche 2—3 Minuten lang heftig geschüttelt und nach dem Absetzen des Chlorsilbers und Klären der Flüssigkeit mittelst der Saugröhre ein Tausendstel von der Zehntsalzlösung zugesetzt. Entsteht dadurch auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Trübung, so verschliesst und schüttelt man die Flasche aufs neue, worauf man ein zweites Tausendstel der Kochsalzlösung zusetzt. Diese Operation wird nach jedesmaligem Schütteln so lange wiederholt, bis durch einen weiteren Zusatz keine Trübung mehr erfolgt. Angenommen, man habe, um zu diesem Ziele zu gelangen, 4 Tausendstel Salzlösung (welche 4 Tausendstel Gramm reinen Silbers entsprechen) zusetzen müssen, so hat man nun alle Data, um den Silbergehalt des untersuchten Stückes feststellen zu können.

Zunächst ist klar, dass das zuletzt zugesetzte Tausendstel nicht mit in Rechnung gezogen werden kann, weil es nichts mehr wirkte. Es bleiben daher für die Berechnung noch 3 Tausendstel. Man kann aber annehmen, dass schon das dritte Tausendstel zu viel war und dass, wenn man es nur zur Hälfte berechnet, man der Wahrheit am nächsten kömmt. Wir behalten daher schliesslich nur noch $2\frac{1}{2}$ Tausendstel.

In den 1115 Theilen, welche zur Probe von der Legierung abgewogen wurden, haben wir jetzt 1002,50 feines Silber gefunden. Wir haben deshalb

$$1115 : 1002{,}50 = 1000 : x = 899{,}1$$

d. h. das der Probe unterworfene Stück hat in 1000 Theilen 899,1 Theile feines Silber (fast 14 Loth 7 Grän in der Mark).

Man sucht es möglichst zu vermeiden, dass man viele (6—10)

Tausendstel der Kochsalzlösung zusetzen muss, und wiederholt in einem Falle, in dem dieses nöthig würde, lieber die Probe mit einer etwas grösseren Menge der Legierung, weil man immer, wenn auch nur kleine Unrichtigkeiten zu fürchten hat, wenn man zu viele Tausendstel zusetzen muss.

Hätte nun aber das erste zugesetzte Tausendstel von der Salzlösung keine Trübung mehr hervorgebracht, so würde der Gehalt des Stücks genau oder unter 896,86 betragen. Um ihn genauer zu finden, zerstört man das erste Tausendstel der Zehntsalzlösung durch Zusatz eines Tausendstels Zehntsilberlösung und fährt nach jedesmaligem Schütteln und Abklären mit dem Zusatze von einzelnen Tausendsteln der Zehntsilberlösung fort, bis keine Veränderung mehr dadurch erfolgt. Nehmen wir an, es kämen von den zugesetzten Tausendsteln der Zehntsilberlösung — nach Abzug des letzten wirkungslosen — drei zur Berechnung, so haben wir

$$1115 : 997 = 1000 : x = 894{,}16$$

d. h. der Gehalt der Legierung beträgt in 1000 Theilen 894,16 feines Silber. Man würde jedoch in diesem Falle am besten die Probe wiederholen, aber 1120 Tausendstel (d. h. 1,120 Gramme) der Legierung zur Probe einwiegen.

Es ist in dem Bisherigen immer angenommen, dass die Temperatur der Normalsalzlösung fortwährend constant bliebe. Dieses ist nun aber nicht der Fall und sie wird bald eine etwas höhere, bald eine etwas geringere Temperatur zeigen, als die ist, für welche sie justiert wurde. Die jedesmalige Temperatur derselben zu beobachten, dient das Alkoholthermometer in der Röhre Z Z. Für Abweichungen in der Temperatur hat Gay-Lussac Correctionstabellen gegeben. Statt diese zu benutzen, ist es aber zweckmässiger, diese Differenzen dadurch zu beseitigen, dass man die Normalsalzlösung für eine mittlere Zimmerwärme justiert und nun an jedem Tage, an dem man probieren will, eine Probe mit einem Gramm chemisch reinen Silber anstellt, um jedesmal genau den Gehalt der Normallösung für die Temperatur, in der man arbeitet, zu erfahren. Gesetzt, man fände z. B., dass zum Abfällen dieses 1 Gramm Silber, ausser dem Volum von 1 Deciliter Normalsalzlösung, noch 1 Tausendstel, der Zehntsalz-

lösung entnommen, erforderlich sei, so hat man dieses Tausendstel bei allen gleichzeitig gefertigten Proben vorerst in Abzug zu bringen, ehe man ihren Gehalt berechnet. Dieses tägliche Probieren von 1 Gramm reinen Silbers ist deshalb noch vorzuziehen, weil die Erfahrung gezeigt hat, dass sich der Gehalt der Normallösung (vielleicht durch Einwirkung der Gefässwände, Verdunstung und Anhängen reiner Wassertropfen im Gefässe A selbst, oder aus sonst noch unbekannten Ursachen) um leichte Schwankungen verändert, auch wird hierdurch der Nachtheil beseitigt, dass man, wie oben bereits angegeben ist, die Normalsalzlösung nicht absolut genau rectificieren kann.

Für diese Silberproben, dem Volum der Kochsalzlösung nach, ist es ganz unerlässlich, dass die Volumina der Literkolben der Pipette Q und der Saugröhren unter sich genau das völlig richtige Verhältnis haben. Dass dagegen z. B. die Literkolben genau ein Liter fassen, ist eigentlich unwesentlich, sobald nur die übrigen Gefässe eine mit ihnen genau verhältnismässige Grösse haben.

Um die Berechnungen während des Probierens zu vermeiden, kann man die von Gay-Lussac gegebenen Tabellen benutzen, denen man für oft wiederkehrende specielle Fälle noch mehr ins Detail gehende, vorher selbst berechnete Tabellen hinzufügen kann.

Es ist bereits angegeben, dass man für die Praxis die Proben dem Volum nach bequemer, als die dem Gewichte der Kochsalzlösung nach gefunden hat, da man, ohne die zum Abwiegen der Legierung nöthige Zeit mit in Anschlag zu bringen, in einem Tage leicht 30 verschiedene Proben vollenden kann, vorausgesetzt, dass man ihren Gehalt bereits annähernd kennt.

Wo man nur selten oder nur sehr wenige Proben zu machen hat, kann man sich des Verfahrens nach dem Gewichte der Kochsalzlösung bedienen. Man hat sich eine Normalsalzlösung darzustellen, von der 100 Gramm abgewogen, genau 1 Gramm aufgelöstes Silber fällen. Von dieser Normalsalzlösung gibt man in ein Giessglas (Taf. IV. Fig. 95), welches 120—150 Gramme der Lösung fasst, bis zum obersten Theilstriche ein und wiegt sie dann genau in diesem Glase ab. Die Theilung am Giessglase

ist nach Grammen gemacht, gibt aber nur ein ungefähres Anhalten, um die Menge zu bestimmen, welche man ausgiessen will. Bei diesen Proben nach dem Gewichte bleibt die Menge der zu jeder Probe abzuwiegenden Legierung immer dieselbe und beträgt 1 Gramm. Will man 2 Gramm nehmen, so muss danach auch die Normalkochsalzlösung justiert sein. Da auch hier nöthig ist, dass man den Gehalt der zu untersuchenden Legierung bereits annähernd kenne, so kann man im Voraus beurtheilen, wie viel von der Normalkochsalzlösung zu nehmen sei, um vollständige Zersetzung zu erhalten. Man giesst diese Menge (nach der Theilung abgeschätzt) aus der Öffnung o der Röhre des Giessglases in die Flasche, welche die Legierung in Salpetersäure aufgelöst enthält und wiegt nun das Giessglas mit der zurückgebliebenen Lösung wieder, um das Gewicht der verbrauchten Normalsalzlösung zu erfahren. Genau lässt sich die Flüssigkeitsmenge, welche man zu verbrauchen beabsichtigt, gewöhnlich nicht aus dem Giessglase bringen, da man keine Mengen ausgiessen kann, welche kleiner sind, als ein Tropfen. Dies ist auch gleichgültig. Es genügt, genau zu wiegen, wie viel Auflösung man verbraucht hat und dass diese Menge möglichst dem Gehalte entsprechend genommen ist. Beendigt wird die Probe durch eine Zehntkochsalz- oder Zehntsilberlösung, die man ebenfalls dem Volum nach in Tausendsteln zusetzt wie bei der Probe nach dem Volum der Kochsalzlösung.

Als geschichtliche Notiz hier noch die Bemerkung, dass vor der öffentlichen Bekanntwerdung des praktischen Theils der Methode von Gay-Lussac in Deutschland Jordan [1]) in Cassel ein Verfahren ausfindig gemacht und später beschrieben hat, welches zwar genaue Resultate gewähren kann, aber, wie mich eigene Erfahrung zur Genüge überzeugt hat, in Bezug auf Bequemlichkeit bei der Anwendung dem Verfahren von Gay-Lussac weit nachsteht [2]).

---

[1]) Poggendorff's Annalen XXXIV., 46.

[2]) Die Unmöglichkeit, von dem Mechanikus eine völlig cylindrische Röhre — vorausgesetzt, dass sie nicht matt geschliffen sein soll, was hier nicht zugelassen werden kann — zu erhalten, macht dieses Verfahren

Es ist schon angegeben, dass das Vorhandensein von Quecksilber auf die Menge der zur Abfällung des Silbers nöthigen Kochsalzlösung Einfluss hat, die Probe dann also unrichtig wird. Ob Quecksilber vorhanden sei, kann bei diesen Proben dadurch erkannt werden, dass das abgefällte Chlorsilber, welches sich sonst, dem zerstreuten Lichte im Zimmer ausgesetzt, leicht und merklich färbt, nicht mehr gebläut wird, sobald es 4—5 Tausendstel Quecksilber enthält. Bei 3 Tausendstel Quecksilber im Chlorsilber ist auch noch keine merkliche Färbung sichtbar, die aber eintritt, wenn der Gehalt noch geringer wird.

Vermuthet man solche geringe Mengen Quecksilber, so schlägt man nur etwas (etwa ¼) Silber durch Kochsalzlösung nieder, wobei denn der ganze Quecksilbergehalt mit abfällt und sich durch den Nichteintritt der Färbung des Chlorsilbers noch erkennbar macht.

In allen Fällen, wo demnach Quecksilber sich in der Legierung befindet, muss das Resultat der nassen Silberprobe verworfen werden und bleibt für die Untersuchung nur eine Capellenprobe anwendbar.

Auch ein Gehalt an Schwefel und Zinn im Probiergute beeinträchtigt die Anwendbarkeit des Verfahrens. Durch Anwendung von concentrierter Schwefelsäure statt Salpetersäure als Lösungsmittel beseitigt Levol [1]) alle Übelstände.

§. 72. Sonstige Proben.

1. Schoffka [1]) löst eine gewogene Menge kupferhaltiges Silber in Salpetersäure, neutralisiert und setzt eine titrierte Cyankaliumlösung zu, bis ein schwach rothbrauner Kupferniederschlag entsteht, der beim Schütteln nicht mehr verschwindet.

---

schon sehr unbequem. Hat man nun auch alle Schwierigkeiten, welche eine nicht genau cylindrische Röhre verursacht, einmal glücklich überwunden, so ist man jedesmal gezwungen, die ganze Arbeit zur Einrichtung zu wiederholen, wenn durch einen unglücklichen Zufall die Glasröhre beschädigt werden sollte. Ausserdem kann nur eine neue Probe begonnen werden, wenn die vorhergehende bereits vollständig beendigt ist.

[1]) Polyt. Centralbl. 1865, p. 1272.

2. Silberarme Erze &c., welche viel Schwefelungen enthalten, werden durch Salzsäure oder Königswasser zersetzt, filtriert und der getrocknete Rückstand mit Blei angesotten.

3. Geröstete Amalgamiererze untersucht man in Freiberg dadurch auf ihren Gehalt an unverchlortem Silber, dass man das Chlorsilber zu verschiedenen Malen mit concentrierter Kochsalzsolution digeriert, den Rückstand mit Wasser auslaugt und im getrockneten Zustande mit Blei ansiedet.

Fünfter Abschnitt.

Proben auf Gold.

§. 73. Allgemeines.

Proben auf trockenem Wege.

Dieselben Eigenschaften, welche das Silber so auszeichnen, dass man sie behufs der Proben auf rein trockenem Wege auf dieses Metall benutzt, besitzt auch das Gold und zwar in so hohem Grade, dass Alles, was für diese Proben auf Silber gesagt wurde, auch für die Proben auf Gold gilt und kaum nur wegen des eigenthümlichen Vorkommens des Goldes oder wegen unbedeutender Abweichungen in seinen Eigenschaften einige wenige Modificationen nöthig werden.

Das Gold kommt in der Natur meist gediegen und gewöhnlich in Verbindung mit andern Metallen, namentlich Silber, (1—40 Procent), seltener mit Quecksilber, Kupfer, Eisen, Palladium &c. vor. Nur selten findet sich dasselbe vererzt, und ausser Selen und Tellur scheinen als Vererzer dann noch Antimon und Arsen aufzutreten. In Schwefelkiesen (Goldkiesen) ist das Gold meist im gediegenen Zustande vorhanden. Ausser gediegen Gold sind die hauptsächlichsten Golderze: Goldamalgam $4\,(Au^2\,Hg^5) + Ag^2\,Hg^5$ mit 36,7 Gold, 5,0 Silber und 58,3 Quecksilber; Schrifterz $Ag\,Te + 2\,Au\,Te^3$ mit 26,3 Gold und 14,3 Silber; Weisstellur $(Ag, Pb)^2\,(Te, Sb) + 2\,Au^2\,(Te, Sb)^3$ mit 25—29,6 Gold und 2,8—14,6 Silber.

Man behandelt ein Gold enthaltendes Erz, Hüttenproduct &c. ganz so, wie ein ähnliches Silber enthaltendes. Das Resultat der Probe ist aber, bedingt durch die Beschaffenheit des Probierguts, nie oder nur höchst ausnahmsweise reines Gold, sondern eine Legierung von Gold mit mehr oder weniger Silber. Das Eigenthümliche der Goldprobe besteht demnach vorzüglich in einer weiteren Trennung des Goldes vom Silber. Es ist kein Beispiel bekannt, dass Erze, welche Gold, Kupfer und Blei enthalten, nicht zugleich auch Silber enthalten. Auch das aus Seifenwerken gewonnene Gold ist nicht rein, sondern mehr oder weniger silberhaltig. Das Probierverfahren auf Gold muss daher, vorausgesetzt, dass nicht schon eine solche Legierung zur Untersuchung vorliegt, einmal darauf gerichtet sein, das in dem Probiergute enthaltene Gold als silberhaltige Legierung abzuscheiden, und zweitens darauf, das Gold aus dieser Legierung auf nassem Wege isoliert darzustellen.

Nasser Weg.

Der nasse Weg wird bei Erzen seltener, als bei Legierungen angewandt.

Erstes Kapitel.

Goldhaltige Substanzen, welche keine Legierungen sind.

§. 74. Mechanische Goldprobe.

Verfahren.

Zur Bestimmung des in Seifenwerken und sehr fein gepochten Erzen, z. B. Goldkiesen im gerösteten und ungerösteten Zustande, enthaltenen metallischen Goldes bedient sich der Bergmann wohl einer mechanischen Probe, indem er durch Abschlämmen die unhaltigen, specifisch leichteren Theile vom Golde trennt. In den Ungarischen und Siebenbürgischen Goldberg- und Goldwaschwerken dient hierzu ein kleiner Handsichertrog, in Amerika eine hölzerne lackierte Scheibe von etwa 18″ Durchmesser. Indem man einige Probiercentner Erz in eine Vertiefung des Centrums der Scheibe bringt und diese bei

Anwesenheit von Wasser rasch gedreht wird, werden die leichten Theile über die Peripherie hinweggeschleudert.

Der Sichertrog ist bei 18—36″ Länge und 12—18″ Breite an 3 Seiten mit einem 2½″ hohen Rande versehen. Man verwäscht darauf einige Probecentner und mehr Erz so lange, bis sich eine wägbare Menge Gold in einem Winkel angesammelt hat, worauf dasselbe auf einem Thonscherben getrocknet wird.

Ein geübter Arbeiter mag damit ein annähernd richtiges Resultat gewinnen können; auf den Namen einer dokimastischen Probe kann dieses Verfahren jedoch keinen Anspruch machen.

Nach Boussingault kann man kiesige Erze, in denen das Gold nur in fein vertheiltem metallischen Zustande enthalten ist, auf die Art genau untersuchen, dass man solche zunächst vollständig abröstet und dann auf dem Sichertroge verwäschst, bis nur reines Gold zurückbleibt. Das durch die Röstung entstandene leichte Eisenoxyd unterstützt dann die Manipulation sehr. Kersten hat dieses Verfahren zur Untersuchung goldhaltiger Schwefelkiese angewandt, aber im Glascylinder abgeschlämmt und den goldhaltigen Rückstand dann nach Zusammenschmelzen mit Borax und Blei weiter behandelt. Nach den Erfahrungen Tscheffkin's [1]) möchte jedoch ein Abrösten goldhaltiger Erze zu verwerfen sein, weil dabei eine nicht unbeträchtliche Goldmenge mechanisch verflüchtigt wird. Nach Winkler [2]) und Becquerell [3]) ist indessen der Goldverlust nicht so bedeutend, als ihn Tscheffkin annimmt.

Das durch eine mechanische Aufbereitung im Grossen bereits fast ganz rein abgeschiedene güldische Silber darf nur mit etwas Borax (im Graphittiegel) zusammengeschmolzen werden, um es von geringen Mengen noch etwa anhaftender erdiger Theile zu reinigen.

---

[1]) Über den Gold- u. Silberverlust bei den Röstarbeiten von Tscheffkin. Weimar 1836.

[2] Lampadius, Fortschritte im Gebiete der Metallurgie. 1839, p. 58.

[3] Bergwerksfreund V., 51.

§. 75. Proben auf trockenem Wege.

Allgemeines.

Als allgemeines dokimastisches Verfahren für Erze, Hüttenproducte &c. werden ganz die Verfahrungsarten auf trockenem Wege angewandt, welche für die entsprechenden Proben auf Silber angegeben sind; nur muss man, wenn das Probiergut, wie es äusserst häufig der Fall ist, sehr arm ist, weit grössere Quantitäten zu einer Probe verwenden, weil man, um die weitere quantitative Scheidung des Goldes vom Silber mit Sicherheit vornehmen zu können, wenigstens bis 9 Probierpfund güldisches Silber nach dem Abtreiben gewonnen haben muss. Hieraus ist ersichtlich, dass bei einem sehr armen Probiergute zu einer Probe 5—600 Probiercentner oder noch mehr erforderlich werden können, und man nur bei einem sehr reichen Probiergute mit einem oder einigen Probiercentnern für eine Probe ausreicht. Diesen Gewichtsmengen gemäss müssen dann auch die Gefässe angewandt werden, oder man muss das Schmelzgut in eine entsprechende Anzahl derselben vertheilen.

Je nach der Reichhaltigkeit des Probiergutes kommen folgende Methoden zur Anwendung:

1. Die Ansiedeprobe. Dieselbe ist bei einem reichen Probiergute oder einem solchen von mittlerem Gehalte anzurathen, weil sonst die abzutreibende Bleimenge zu gross werden würde. Man siedet dann gewöhnlich 1 Centner Erz mit 8 Centner Kornblei und bis $\frac{1}{2}$ Centner Borax mehrfach (8—12fach) an und concentriert nöthigenfalls die Könige. Nach Aidarow [1]) findet beim Ansieden kein Goldverlust statt, wohl aber beim Abtreiben durch den Capellenzug. Das Gold saugt sich jedoch nur dann in die Capellen ein, wenn es zuvor mit Blei verschlackt ist. Wird Gold zu Blei gesetzt, welches auf der Capelle eingeschmolzen ist, so findet beim Abtreiben kein Goldverlust statt. Auch mit ärmeren kiesigen Erzen lässt sich die Ansiedeprobe anstellen, wenn man aus einer grösseren Quantität derselben (12—50 Probiercentner) im gerösteten oder ungerösteten Zustande vorher die meisten fremden Metalle durch Erhitzen mit chlorfreier Salpetersäure auszieht.

---

[1]) Bergwerksfreund XVIII., 1.

Verfahren. 2. Tiegelschmelzen mit Blei oder Bleiglätte. Für ein ärmeres Probiergut wählt man gewöhnlich ein Tiegelschmelzen in der Art, wie früher (pag. 307 und 311) angegeben wurde. Sind die Nebenbestandtheile des Probierguts erdige Körper, so hat man Blei als Zusatz zu wählen; sind dagegen meist Schwefelungen vorwaltend, so wählt man Glätte und setzt keine oder nur wenig Kohle zu.

Für ungeröstete Erze (20—30 Probiercentner) ist eine passende Beschickung 4 Theile Pottasche, 8—12 Theile Glätte, oder besser Bleizucker (pag. 126), $\frac{1}{4}$ Glas und Borax und $\frac{1}{6}$ Kohlenstaub. Aus Blättertellur zieht man zweckmässig das Tellur zuvor durch Behandlung mit Schwefelsäure aus [1]).

Von sehr armen kiesigen Erzen röstet man wohl ein Civilpfund unter der Muffel oder auf einem mit Thonmasse überstrichenen Eisenblech, welches man über Feuer legt, völlig ab, mengt das Röstgut mit $\frac{1}{2}$—$\frac{1}{4}$ Pfund Kali- oder Natronglas, $\frac{1}{4}$ Pfund schwarzen Fluss und 1 Pfund Probierblei (oder Glätte) zusammen, bedeckt mit Kochsalz und schmilzt etwa 2 Stunden lang entweder in einem einzigen Tiegel oder in Tuten, in welche man die Beschickung vertheilt hat. Das erfolgende Werkblei wird zerschnitten, die einzelnen Stücke auf Scherben verschlackt, bis ein König erfolgt, den man abtreibt. Bei sehr armen Erzen müssen bis 3 Pfund davon zur Probe angewandt werden.

Wesentlich bei diesen Tiegelschmelzungen ist, dass die Masse in vollständig dünnen Fluss kommt, welches oft, z. B. bei der Untersuchung von Zinkblenden, einige Aufmerksamkeit verlangt, und ferner, dass bei ungerösteten Erzen alle Schwefelverbindungen zerstört werden, da sowohl beim Schmelzen entstandene und nicht wieder zersetzte Schwefelalkalien, als auch unzersetzte Schwefelmetalle kleine Goldmengen zurückhalten. Es ist, um letzteren Zweck sicherer zu erreichen, wohl ein Zusatz von Salpeter empfohlen, indess führt Salpeter durch das Aufschäumen der Proben leicht mechanische Verluste herbei und ein zu grosser Zusatz behindert die Reduction der Glätte; er ist daher nur mit grosser Vorsicht zu benutzen.

[1]) Österr. Zeitschr. 1854, pag. 279. — Wöhler, prakt. Übungen in der chem. Analyse 1853, pag. 93.

3. Lechprobe. Für arme Golderze, welche aus einem Gemenge erdiger und kiesiger Substanzen bestehen, ist auch wohl vorgeschlagen, solche mit gleichen Theilen Glas und Boraxglas bei starker Kochsalzdecke zusammenzuschmelzen und den dabei erhaltenen Rohstein (Lech) dann weiter zu behandeln. Verfahren.

Das nach einer dieser Methoden erhaltene gold- und silberhaltige Blei wird ganz so, wie es beim Silber gelehrt wurde, abgetrieben; nur müssen die Capellen, da Gold strengflüssiger ist als Silber, besonders gegen das Blicken hin etwas heisser gehalten werden, um das güldische Silberkorn rein zu erhalten. Das Gewicht des Korns zeigt die Summe des Gehalts von Gold und Silber im Probiergute an und dient, nachdem man durch ein weiteres Verfahren den Gehalt an Gold im güldischen Silber bestimmt hat, zugleich zur Ermittelung des Silbergehalts, da dieser einfach der Differenz entspricht. Abtreiben.

Stehen nur geringe Mengen sehr goldarmer Substanzen zu Gebote, so kann mittelst der angegebenen Methoden oft nur eine Spur Gold aufgefunden werden. Bei Zuhülfenahme des Löthrohrs lässt sich dann aber der Goldgehalt noch hinreichend genau auf folgende Weise bestimmen. Man stellt sich aus 20—30 Probiercentnern Erz &c. nach einer der vorstehenden Methoden ein goldhaltiges Silberkorn her, wiegt dieses nach dem gewöhnlichen Probiergewicht aus, zieht den durch Glätte oder Blei hineingebrachten Silbergehalt ab, wiegt dann das Korn nach dem Löthrohrprobiergewicht aus, zieht ebenfalls den in Rede stehenden Silbergehalt ab, scheidet das Silber vom Golde nach der im Folgenden zu beschreibenden Methode und bestimmt das Gewicht des geschiedenen Goldkornes auf einem Massstabe.

Bei Aufstellung des Probenresultates pflegt man in Deutschland gewöhnlich den Goldgehalt eines Erzes nicht für den Centner desselben berechnet anzugeben, sondern gibt den Gehalt des güldischen Silbers auf 1 Centner Erz in Mark und Loth berechnet an und fügt dann noch den Goldgehalt des güldischen Silbers auf eine Mark desselben berechnet in Karat und Grän oder Denär hinzu.

§. 76. Proben auf nassem Wege.

Folgende Proben können zur Anwendung kommen:

1. Das Verfahren mit Königswasser. Von goldreichen Substanzen, z. B. goldreichem Quarz, wird 1 bis mehrere Probiercentner mit dem 3—4fachen Gewichte Königswasser (4 Theile Salzsäure von 1,178 spec. Gewicht und 1 Theil Salpetersäure von 1,28 spec. Gewicht) im Sandbade digeriert, die Lösung abgegegossen, der Rückstand mit Königswasser ausgeklärt und mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Nöthigenfalls wird filtriert. Da das sich bildende Chlorsilber das Gold leicht verkrustet, so muss man beim Lösen öfters umrühren.

Aus der Goldchlorid enthaltenden Lösung wird das Gold im regulinischen Zustande ausgeschieden. Damit sich dasselbe in dem gewöhnlich noch überschüssig vorhandenen Königswasser nicht wieder auflöst, dampft man die Lösung vor der Fällung so weit ab, bis alle Salpetersäure verjagt ist. Man befördert dies durch einen allmähligen Zusatz von concentrierter Salzsäure beim Erhitzen. Darauf wird die Auflösung durch Wasser verdünnt.

Als Fällungsmittel für das Gold kann man anwenden:

a. Eisenvitriol $FeO, SO^3 + 7\,HO$, oder Eisenchlorür $Fe\,Cl + 4\,HO$.

Die Lösung des Goldes sowohl, als die des Eisensalzes wird auf etwa 70° C. erhitzt und letztere in erstere gegossen, und zwar anfangs in geringen Mengen wegen der stattfindenden stürmischen Entwicklung von Stickoxydgas. Dabei wird das Gold als feines braunes Pulver ausgefüllt.

$$Au^2\,Cl^3 + 6\,Fe\,O, SO^3 = 2\,Au + Fe^2\,Cl^3 + 2\,(Fe^2\,O^3, 3\,SO^3).$$

Wird eine abfiltrierte Probe durch Eisenvitriol nicht mehr getrübt, so decantiert man die Flüssigkeit und wäscht das in compacten Klumpen ausgeschiedene Gold aus, worauf dasselbe geglüht und gewogen wird. Sollte dasselbe nicht völlig rein sein, so kann es mit etwas Blei abgetrieben oder mit etwas Salpeter und Borax in einem Thontiegel geschmolzen werden.

Nach Morin [1]) schlägt Eisenvitriol $\frac{1}{450}$ Gold noch vollständig

[1]) Dingl., polyt Journ. LXXVI., 38.

nieder, nach Elsner [1]) weniger vollständig. Nach Levol [2]) löst sich immer etwas Chlorsilber in dem Königswasser auf und wird dann durch das Eisensalz ebenfalls reduciert. Man wendet dieses Verfahren am häufigsten an.

b. Kleesäure, HO, $C^2 O^3$, und kleesaure Salze. Erstere liefert nach Levol [3]) ein reines Gold, aber zur vollständigen Ausfällung desselben ist längere Digerierwärme (24 bis 48 Stunden) erforderlich. Da bei der stattfindenden Entwicklung von Kohlensäure Flüssigkeit leicht verspritzt, so müssen grosse Gefässe angewandt werden.

$$Au^2 Cl^3 + 3 HO, C^2 O^3 = 2 Au + 3 Cl H + 6 CO^2.$$

Auf dieses Verhalten der Kleesäure zu Chlorgoldlösung hat Hempel [4]) eine Titriermethode begründet.

c. Antimonchlorür. Sb Cl^3 mit Salzsäure versetzt, reduciert nach Levol die etwas erwärmte Goldlösung nach einigen Stunden.

$$3 Sb Cl^3 + 2 Au^2 Cl^3 = 4 Au + 3 Sb Cl^5.$$

Das Gold wird auf ein Filter gebracht, mit schwacher Salzsäure ausgewaschen und mit etwas Borax und Salpeter in einem irdenen Tiegel zusammen geschmolzen. Auf 100 Gold gehen 200 Antimonchlorür.

d. Arsenchlorür, As Cl^3, durch Auflösen von arseniger Säure in Salzsäure dargestellt, reduciert das Gold aus neutraler und schwach alkalischer Lösung rasch und vollständig.

$$3 As Cl^3 + 2 Au^2 Cl^3 = 4 Au + 3 As Cl^5.$$

Dieses Verfahren ist auch zu empfehlen.

2. Plattner's Methode mit Chlorgas für arme

---

[1]) Dingl. XCVI., 490.

[2]) Dingl. XCI., 232.

[3]) Dingl. XCI., 232.

[4]) Mohr, Lehrb. der analyt. chem. Titriermethode. 1855, p. 233.

Kiese und steinige Hüttenproducte [1]). Ein Pfund Civilgewicht und mehr von der Probesubstanz wird unter der Muffel oder auf einem mit Thonmasse zu verschiedenen Malen überstrichenen und getrockneten und an den Kanten aufgebogenen Eisenblech, welches man über eine passende Feuerung bringt, vollständig abgeröstet, das Röstgut mit so viel Wasser angefeuchtet, bis dasselbe einen lockern, wolligen Zustand erhält, und entweder in einen Glascylinder, der über dem Boden einen Tubulus hat, oder in eine mit dem verstöpselten Halse nach unten gestellte tubulierte Retorte gethan, nachdem auf den Boden dieser Gefässe eine Schicht kleiner Quarzstücke und auf diese noch eine Schicht klarer Quarzsand gebracht ist. Durch Erhitzung eines Gemenges von 1 Theil Braunstein, 4 Theilen Salzsäure und 1 Theil Schwefelsäure, die vorher mit gleichviel Wasser verdünnt ist, entwickelt man Chlorgas, leitet dieses zur Entfernung eines Salzsäuregehaltes durch eine Waschflasche mit Wasser und dann durch den Tubulus in den Cylinder oder durch einen Kork hindurch in den Hals der Retorte. Die Gasentwicklung muss anfangs langsam, später aber stärker stattfinden. Nachdem man über dem Erze das grüne Chlorgas wahrnimmt, lässt man dasselbe wenigstens noch 1 Stunde durch das feuchte Pulver, dessen Goldgehalt dabei in Goldchlorid verwandelt wird, hindurchgehen.

Während der ganzen Operation ist der Glascylinder mit einer vorher erwärmten dünnen Kautschukplatte fest verschlossen, durch welche eine luftdicht damit zusammengebundene Glasröhre das überschüssige Chlor auf den Boden eines Glascylinders führt, in welchem sich spiralförmig zusammengerolltes, steifes und mit Weingeist befeuchtetes Löschpapier zur Umwandlung des Chlors in Chloral und Salzsäure befindet.

Ist das Chlorgas nicht frei von Salzsäure, so werden nicht nur Metalloxyde aufgelöst, sondern auch etwa noch vorhandene Schwefel- und Arsenmetalle unter Bildung von Schwefel- und Arsenwasserstoff zerlegt, welche das schon gebildete Goldchlorid

---

[1]) Plattner, die Probierkunst mit dem Löthrohre. Leipzig 1853, p. 570. — Kerl, metallurg. Hüttenkunde III. a, p. 291.

wieder ausfällen und sich mit dem Chlorgas umsetzen. Je mehr Schwefel- und Arsenmetalle noch im Röstgute geblieben sind, um so länger muss man das Chlorgas durchleiten.

Nach Beendigung des Processes nimmt man den Apparat auseinander, bringt in dem den Tubulus des Cylinders oder den Retortenhals verschliessenden Kork eine kurze, enge Ablassröhre an und laugt mit heissem Wasser das Goldchlorid aus, welches in ein untergesetztes Becherglas fliesst. Die Lösung wird mit Salzsäure versetzt und das Gold durch Eisenvitriol (pag. 350) metallisch ausgefällt. Dasselbe wird filtriert, ausgewaschen, getrocknet, mit etwas Kornblei und Borax angesotten oder sofort mit Blei abgetrieben. Auch kann man das Gold durch Schwefelwasserstoffgas ausfällen und das Schwefelgold ansieden. Bei diesem Verfahren bleibt das Silber im verchlorten Zustande gewöhnlich in den Rückständen; nur bei schlechter Röstung, wenn sich viel andere Chloride bilden, entsteht beim Auslaugen eine concentrierte Lösung, in welcher das Chlorsilber nicht ganz unlöslich ist und dadurch ein geringer Silbergehalt ins Gold kommen kann.

Allain [1]) empfiehlt, aus den gerösteten Kiesen vor der Behandlung mit Chlor das Lösliche durch Schwefelsäure wegzunehmen. Mittelst dieses Verfahrens lässt sich noch $^1/_{10,000}$ Gold extrahieren.

Zweites Kapitel.

Goldhaltige Legierungen.

§. 77. Legierungen des Goldes mit Silber und Kupfer.

A. Goldscheidung mittelst Salpetersäure (Quartation).

Theorie.

Die dokimastische Trennung des Goldes vom Silber beruht darauf, dass, wenn man die Legierung mit Salpetersäure behandelt, diese das Silber auflöst, das Gold aber nicht angegriffen

[1]) Dingl., polyt. Journ. LXIII., 292.

wird und metallisch zurückbleibt. Enthält das Probiergut, z. B. bei Münzen, Luxusartikeln, Seifen-, Wasch- oder Mühlgold, goldhaltigem Kupfer &c., noch Kupfer oder andere verschlackbare Metalle, so müssen diese zuvor durch eine Cupellation mit Blei fortgeschafft werden, da man zweckmässig nur eine von unedlen Metallen freie Legierung der Behandlung mit Salpetersäure unterwerfen kann. Nach älteren Erfahrungen gelingt die Trennung des Silbers vom Golde nur dann, wenn die Legierung nicht mehr als etwa $1/4$ ihres Gewichts Gold enthält. Neuere Erfahrungen lassen, wie später noch bemerkt werden wird, einen grösseren Gehalt an Gold zu. Ist das Gold in zu grosser Menge vorhanden, so muss die Legierung zuvor mit einem verhältnismässigen Zusatze von Silber zusammengeschmolzen werden, welches, war Kupfer vorhanden, sogleich bei dem vorgängigen Abtreiben geschieht. Man hat dieses Verhältnisses wegen die Operation die Inquartation, und auch die ganze Trennungsmethode mit Salpetersäure die Scheidung durch die Quart genannt.

Das Kupfer hat eine grössere Verwandtschaft zum Golde als zum Silber und wird weniger leicht aus seiner Verbindung mit Gold durch Blei auf der Capelle verschlackt, als wenn es mit Silber legiert ist. Hierdurch wird beim Abtreiben eines Kupfer enthaltenden Goldes ein grösserer Bleizusatz nöthig, etwa ein doppelt so grosser, als bei einer entsprechend zusammengesetzten Legierung von Silber und Kupfer erforderlich ist. Es ist sogar nicht möglich, aus einer nur aus Gold und Kupfer bestehenden Legierung das Gold durch Cupellation völlig frei von Kupfer zu gewinnen, da das Gold, selbst bei dem grössten Bleizusatze, kleine, wenn auch nur äusserst geringe Mengen Kupfer zurückhält. Durch die Gegenwart von Silber in der Legierung wird die Abscheidung des Kupfers sehr erleichtert und man muss deshalb einer nur aus Gold und Kupfer bestehenden Legierung eine solche Silbermenge beim Abtreiben zusetzen, dass letzere die des Goldes um etwa das Dreifache übertrifft. Eine nur aus Gold und Kupfer bestehende Legierung lässt sich zwar mittelst Salpetersäure sogleich untersuchen, wenn die Menge des Kupfers wenigstens $1^1/_2$ Theil auf 1 Theil Gold beträgt; allein diese Methode steht der gewöhnlichen Quartation nach, weil eine solche

Legierung schon das erforderliche Ausplatten durch die Oxydation des Kupfers oder auch durch eine gewisse Sprödigkeit erschwert; dann auch die Trennung der letzten Kupfertheilchen schwieriger ist, längeres Sieden mit Salpetersäure verlangt und die Goldröllchen leichter zerbrechen. Legierungen aus Gold und Kupfer allein kommen jedoch selten vor und können dann mit dem 16—18fachen Kornblei angesotten werden; gewöhnlich enthalten sie noch eine grössere oder geringere Menge Silber.

Vorproben.

Die Erfahrung hat ferner gezeigt, dass die zum Abtreiben einer Legierung anzuwendende Bleimenge eine gewisse Grenze nicht überschreiten darf, wenn man nicht einem Verluste an edlen Metallen ausgesetzt sein will; dann auch, dass, wenn das Verhältnis des Silbers zum Golde ein grösseres oder geringeres als das angegebene wird, dadurch gewisse Modificationen in der Behandlung der Legierung nöthig werden. Man pflegt gewöhnlich, um die oxydabeln Metalle vom Gold zu trennen, das Doppelte der zum Silber für gleiche Gehalte erforderlichen Bleimengen anzuwenden, was ganz einfach dadurch erreicht wird, dass man das Goldprobiergewicht halb so schwer nimmt, als das Silberprobiergewicht. Da ausserdem, wie bereits angegeben wurde, bei einem geringeren oder grösseren Verhältnisse des Silbers zum Golde nicht alles Silber durch Salpetersäure aufgelöst wird, so erhellt aus diesen Umständen, dass man zu einer genau und richtig anzustellenden Probe bereits im Allgemeinen die Zusammensetzung der Legierung kennen muss, um danach die Menge sowohl des Inquartationssilbers, als des Bleizusatzes bestimmen zu können. Hat man daher nicht anderweitig (etwa durch die ziemlich constante Beschaffenheit eines Erzes, ein und derselben Münzsorte &c.) allgemeine Kenntnis über diese Zusammensetzung, so muss zu ihrer Erlangung mit der Legierung eine Vorprüfung vorgenommen werden, die nur bis auf etwa ein Karat genau zu sein braucht. Diese besteht entweder in einer Untersuchung mittelst des Probiersteins und vorgerichteter Probiernadeln oder in einer wirklichen Vorprobe, bei der man dann Blei und Silber in einer etwas überreichlichen Menge anwendet.

Vorprobe m. d. Probierstein.

Die Untersuchung auf dem Probierstein (siehe pag. 318) gründet sich darauf, dass, je reicher eine Legierung an Gold ist,

desto mehr ein damit auf einen schwarzen Grund gezogener (etwa $1\frac{1}{2}$ Linien breiter und etwas längerer) Strich eine rein goldgelbe Farbe zeigt und um so weniger von reiner Salpetersäure oder einer Probesäure angegriffen wird. Diese Probesäure besteht aus 98 Theilen reiner Salpetersäure von 1,340 specifischem Gewichte (37° Baumé), 2 Theilen reiner Chlorwasserstoffsäure von 1,173 spec. Gew. (21° B.) und 25 Theilen destilliertem Wasser. Zur Gehaltsabschätzung wird der Strich einer zu untersuchenden Legierung mit Strichen verglichen, welche man mit Legierungen (den Probiernadeln) von genau bekannten Gehalten gezogen hat. Um den Strich von der zu prüfenden Legierung richtig abzunehmen, hat man darauf zu sehen, dass erst die Oberfläche etwas abgefeilt ist, weil diese verunreinigt oder wie bei den Münzen und Luxusartikeln durch Ansieden und das sogenannte Färben der Goldarbeiter etwas reicher geworden sein kann und auch ein reiner Bruch selten zu erreichen steht. Man bedarf 5 Reihen vorgerichteter Probiernadeln. Die erste Reihe besteht aus Kupfer und Gold, sogenannte rothe Karatierung, und steigt der Gehalt an Gold nach halben Karaten in den einzelnen Nadeln; die zweite Reihe, weisse Karatierung, enthält Nadeln aus Gold und Silber, in denen der Goldgehalt ebenfalls von halben zu halben Karaten steigt; die dritte enthält Nadeln für eine gemischte Karatierung, in welcher die Menge des Kupfers und Silbers gegen einander gleich ist und der Goldgehalt auch nach halben Karaten steigt; die vierte besteht ebenfalls aus Nadeln für eine gemischte Karatierung, in welcher Silber und Kupfer unter einander in dem Verhältnis von 2 : 1 mit dem zu halben Karaten steigenden Golde legiert sind, und die 5te Reihe bilden ebenfalls Nadeln für eine gemischte Karatierung, in welcher sich die Menge des Silbers zu der des Kupfers wie 1 : 2 verhält. Ausserdem hat man in Münzen und Stempelbureaux noch Legierungen, welche genau den gesetzmässigen Gehalten entsprechen. Die Prüfung auf dem Probiersteine beginnt damit, dass man ermittelt, zu welcher Art der Karatierung die zu untersuchende Legierung gehört. Dann streicht man von derjenigen Probiernadel dagegen, deren Strich sich in der Farbe am meisten dem der Legierung nähert. Die Striche müssen eine dünne zusammenhängende Lage bilden.

Man bringt nun mittelst eines Glasstabes einen Tropfen reiner Salpetersäure auf dieselbe und beobachtet vergleichungsweise deren Wirkung und ob sich, nachdem die Säure kurze Zeit eingewirkt hat, beim Abwischen der Strich unverändert zeigt oder mehr oder weniger abgeht. Auch benutzt man die obige Probesäure, welche so zusammengesetzt ist, dass sie auf eine 18 Karat oder mehr Gold enthaltende Legierung gar nicht einwirkt und der Strich sich, nach der Anwendung der Säure, mit einem feinen leinenen Läppchen nicht abwischen lässt, vorausgesetzt, dass Stein und Säure eine Temperatur von 10—12° hatten. Reine Salpetersäure äussert auf eine Legierung von 15 oder 16 Karat und darüber fast gar keine Wirkung. Die Untersuchung auf dem Probiersteine kann zwar auf Genauigkeit keinen Anspruch machen, besonders wenn der Gehalt an Gold geringer wird, liefert aber zu einer Vorprüfung genügend brauchbare Resultate, verlangt jedoch ein scharfes und in diesen Untersuchungen sehr geübtes Auge. Da ausserdem die Anfertigung der Probiernadeln langwierig ist, weil man nicht stets schnell auf den verlangten Gehalt kömmt, auch nicht immer gut geschmeidige Legierungen erhält, so pflegt nur da der Probierstein benutzt zu werden, wo häufig Goldproben von verschiedenem Gehalte zu untersuchen sind, oder wo man sich (wie oft bei verarbeiteten Goldwaaren) mit einer Untersuchung auf dem Probiersteine begnügen will.

Vorprobe durch Abtreiben.

Will man den Gehalt genauer (bis auf einige Grän) erfahren, als durch den Probierstein möglich ist, so treibt man eine halbe Probiermark der Legierung mit einem reichlichen, für nöthig erachteten Bleizusatze (d. h. höchstens dem 32fachen Gewichte oder 16 Probiermark) ab und wiegt das gewonnene reine goldhaltige Silber. Der Verlust gibt genügend annähernd genau den Kupfergehalt und dadurch den Gesammtgehalt an Gold und Silber an. Dieses vorgängige Abtreiben fällt natürlich weg, wenn man bereits durch die Probe auf güldisches Silber ein reines, von fremden Metallen freies Metallkorn auf der Capelle gewonnen hat. Ist die Menge des aus einem armen Probiergute dargestellten güldischen Silbers so geringe, dass sie eine Vorprobe nicht füglich erlaubt, so muss man den Probierstein

benutzen oder etwas abweichend verfahren, wie noch später angegeben werden soll.

Die auf der Capelle gewonnene Gold- und Silberlegierung inquartiert man, hat sie eine tiefgelbe Farbe, mit dem 3fachen ihres Gewichts; ist die Farbe sehr lichtgelb, mit dem doppelten, und ist sie rein weis, mit etwa gleichem Gewichte Silber, d. h. man bringt eine genügende Bleimenge auf die Capelle und setzt nach dem Antreiben derselben das güldische Silber und das Inquartationssilber gleichzeitig zu. Nach dem Abtreiben plattet man das Metallkorn aus und lässt es mit mässig starker Salpetersäure, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, digerieren und einmal aufkochen und wiegt dann nach dem Aussüssen und Ausglühen das gewonnene Gold.

Hat man durch eine Art dieser Voruntersuchungen oder anderweitig von dem Gehalte der Legierung vorläufige Kenntnis, so kann man die genaue Probe anstellen. Das Verfahren dabei ist etwas abweichend, je nachdem die Legierung auf ein Theil Gold 3 Theile Silber oder weniger des letzteren enthält, silber- oder silber- und kupferhaltiges Gold ist, oder je nachdem mehr und oft beträchtlich mehr Silber gegen das Gold verhanden, die Legierung demnach aus goldhaltigem Silber besteht.

1. Silber- oder silber- und kupferhaltiges Gold.

Karatgewicht.

Bereits pag. 20 wurde angeführt, dass das absolute Gewicht der für Goldproben eingeführten Probiermark gewöhnlich $^1/_{32}$ Loth Cöln. Gwicht beträgt und in entsprechende Unterabtheilungen nach Karat und Grän, seltener nach Decimaltheilung, abgetheilt ist. In Frankreich wird $^1/_2$ Gramm zu den Goldproben genommen. Die absolute Grösse des Probiergewichts ist zwar an sich gleichgültig, die obige Grösse hat sich aber als für die Praxis passend herausgestellt. Der Goldgehalt wird gewöhnlich bis auf $^1/_4$ Grän (oder bis auf 1 Tausendstel bei Decimaltheilung, wie in Frankreich) angegeben. Die benutzte Waage muss jedoch noch $^1/_8$ Grän oder $^1/_2$ Tausendstel sehr scharf anzeigen. Die Probe wird entweder doppelt angestellt, oder man wiegt 2mal eine halbe Mark ein und controliert dann durch das unter sich genau stimmende Gewicht des ausgebrachten Goldes die Richtigkeit

der Probe, verwiegt aber das aus den beiden halben Mark erhaltene Gold zuletzt für die Gehaltsangabe gemeinschaftlich.

Liegt ein oberer und ein unterer Aushieb aus einem Barren vor, so wiegt man von jedem $\frac{1}{2}$ Mark ab, damit demnächst aus der Vergleichung beider Röllchen beim Auswiegen die Gehaltsdifferenzen im Barren erkannt werden können.

Beschickung.

Von dem richtig genommenen und vorgerichteten (ausgeplatteten) Probiergute wird die erforderliche Menge, gewöhnlich 2 halbe Mark, sehr genau unter Umschaalen abgewogen, und beobachtet man dabei die Vorsicht, nicht zu kleine Stückchen zu nehmen, um mechanischen Verlusten vorzubeugen. Hat man von einem zu der Probe bestimmten Stückchen etwas mit einer feinen Feile abgenommen, so muss solches abgebürstet werden, ehe man es auf die Waage zurückbringt. Die abgewogene Legierung wickelt man vorläufig in ein kleines Papierskarnitzel. Nun wird eine solche Menge völlig goldfreies Silber abgewogen, dass sie höchstens das 3fache Gewicht des aus der Legierung zu erwartenden Goldes beträgt. Hat man die Legierung z. B. nach der Vorprüfung 12karätig gefunden, so werden 36 Karat ($1\frac{1}{2}$ Probiermark) Silber eingewogen, wenn man mit der ganzen Mark oder 2mal 18 Karat ($\frac{3}{4}$ Probiermark), wenn man mit zwei halben Mark die Probe anstellt. Hat die Vorprüfung zugleich einen merklichen Silbergehalt ergeben, so muss dieser berücksichtigt werden und man wiegt um so viel weniger Silber ab. Dieses Inquartationssilber wird zu dem Golde in das Skarnitzel geschüttet.

Das Zusatzsilber muss bei einer mit 3 Mark angestellten Probe völlig goldfrei sein, kann aber ohne Schaden etwas Blei oder Kupfer enthalten.

Das durch langjährigen Gebrauch sanctionierte Legierungsverhältnis von 3 Theilen Silber auf 1 Theil Gold ist nach Chaudet und Kandelhardt [1]) kein unabänderliches und naturnothwendiges, indem man nach demselben zweckmässiger verfährt, statt 3 nur $2\frac{1}{2}$ Theile Silber zu nehmen. Bei diesem

---

[1]) Siehe den bereits pag. 131 angeführten Entwurf &c., dem die hier angeführten Erfahrungen Kandelhardt's entnommen sind.

Verhältnis bleibt bei dem Golde weniger Silber zurück, als bei dem alten von 3 : 1. Je grösser die Menge Silber im Verhältnis zum Golde genommen wurde, desto weniger konnte das zurückbleibende Gold silberfrei erhalten werden, es sei denn, dass man über das 8fache Silber stieg.

Nach Pettenkofer [1]) gelingt die Trennung der beiden Metalle noch gut, wenn auf 1 Theil Gold nicht mehr als 1¾ Theile Silber vorhanden sind, wenn man nur die Concentration der Säure gehörig berücksichtigt und hinreichend lange kocht. Je mehr die Menge des Silbers gegen die des Goldes steigt, desto mehr Silber bleibt bei dem Golde zurück, welches weder durch concentrierte Salpetersäure noch durch langes Kochen entfernt werden kann. Erreicht jedoch der Silberzusatz das 8fache, so findet eine fast vollständige Scheidung statt.

Nach Rammelsberg löst aus einer Legierung, die über 80 Procent Silber enthält, reine Salpetersäure alles Silber auf und lässt alles Gold ungelöst zurück; dagegen ist die Scheidung unvollständig bei einem Silbergehalte von 15 bis 80 Procent.

Man braucht gewöhnlich, wie bereits angeführt, doppelt so viel reines Blei, als zum Abtreiben eines gleichhaltigen Silbers. Die Bleischweren werden am besten in Kugelformen gegossen.

Über die zum Abtreiben erforderliche Menge goldfreien Bleies hat d'Arcet folgende Tabelle aufgestellt:

Wenn der Goldgehalt der Legierung beträgt		so sind Bleimengen erforderlich	Verhältnis, welches in der Probe zwischen dem Bleie und dem Kupfer existiert
in 1,000 Theil	in der Mark Karat		
1,000	24	1	0
0,900	21,6	10	100,000 zu 1
0,800	19,2	16	80,000 - 1
0,700	16,8	22	73,333 - 1
0,600	14,4	24	60,000 - 1
0,500	12,0	26	52,600 - 1
0,400	9,6	34	56,666 - 1
0,300	7,2	34	48,571 - 1
0,200	4,8	34	42,500 - 1
0,100	2,4	34	37,777 - 1

[1]) Bergwerksfreund XII, 6.

Kandelhardt gibt folgende Verhältnisse an:

Goldgehalt in der Mark	Goldgehalt in 1000 Theilen	Nöthiges Blei	
feines Gold	feines Gold	8faches Gewicht	der zu untersuchenden Legierung
23¼—22 Karat	980—920 Tausendstel	12 - -	
22—21 -	920—875 -	16 - -	
21—18 -	875—750 -	20 - -	
18—14 -	750—600 -	24 - -	
14—8 -	600—350 -	28 - -	
8—0 -	350—0 -	32 - -	

Nach dem Ergebnis der Vorprüfung wird die erforderliche Bleimenge gewählt und auf eine völlig heisse Capelle gesetzt. Sobald sie zu treiben beginnt, wird das Gold und Inquartationssilber enthaltende Skarnitzel nachgetragen und beim Abtreiben verfahren, wie pag. 322 angegeben wurde, nur mit dem Unterschiede, dass man sowohl das Treiben, als besonders den Blick etwas heisser halten muss, um ein reines Metallkorn zu erhalten. Durch einen Zusatz von 100 Tausendtheilen Kupfer zu einer kupferfreien Probe soll ein Sprödewerden der Legierung beim nachherigen Ausplattten vermieden werden [1]. Man setzt auch wohl die eine Hälfte Blei auf die Capelle, nach dem Antreiben die Legierung und dann die andere Hälfte Blei (pag. 322). Legierung und Silber befinden sich entweder in einem Skarnitzel, oder in zweien getrennt. Die Capellen stehen anfangs hinten in der Muffel; nach dem Antreiben zieht man dieselben vor auf die Stelle, wo Silber abzublicken pflegt, und schiebt sie wieder hinten in die Muffel, wenn ⅔ des Bleies abgetrieben sind, so dass der Blick vollständig erfolgt. Die Züge sind meist geöffnet, gegen das Ende wird die Muffelöffnung theilweise mit Kohlen zugelegt. Es darf sich keine Federglätte bilden und das erfolgende Korn muss bei krystallinischer Oberfläche vollkommen rund sein. Bei zu kaltem Blick ist das Korn böckerig und bekommt beim Strecken leicht Risse, sowie auch bei einem Gehalte von Palladium, Iridium &c. Bei zu niedriger Temperatur erhält die Capellenspur ein glasiges Ansehen von nicht eingesogenen Oxyden, womit ein grösserer Gold- und Silberraub in Verbindung steht.

Abtreiben.

[1]) Bergwerksfreund XIV, 523.

Unnöthige Hitze ist jedoch auch hier zu vermeiden. Obgleich die Körner nur selten spratzen, so sind die Capellen doch nach dem Blicke nicht sogleich aus dem Ofen zu nehmen, um nicht durch eine zu schnelle Abkühlung das Metallkorn weniger dehnbar zu erhalten. Letzteres wird mit der Kornzange ausgestochen, mit derselben ringsum gedrückt, abgebürstet und nach einem vorgängigen nochmaligen Ausglühen mittelst eines polierten Hammers mit runder Bahn von etwa $1^1/_4$" Durchmesser und runden Ambosses durch gelinde Schläge ausgeplattet. Der Amboss muss, um ihn gegen das Rosten zu schützen, mit einem Kasten überdeckt sein und mittelst auf Holz gezogenen Leders zuweilen abgerieben werden. Das Ausstrecken erfordert einige Vorsicht, um jedes Rissigwerden vollständig zu verhüten. Nachdem das Korn durch einige Hammerschläge etwas abgeplattet ist, wird es auf die hohe Kante gerichtet und der Rand ebenfalls ringsum (durch senkrecht gegen die Linien x x Taf. V. Fig. 114 geführte leichte Schläge) etwas behämmert, so dass dieser glatt und eben bleibt, und nicht zackig wird. Man bringt nun das Korn auf einem Scherben oder einer umgekehrten Capelle unter die Muffel zurück, um es schwach roth zu glühen und die durch das Hämmern entstandene Sprödigkeit wegzubringen. Man setzt das weitere Ausplatten erst fort, nachdem das Korn wieder erkaltet ist, weil es heiss leichter reisst; behämmert dann auch den Rand wieder und glüht von neuem aus. Das Korn erhält so nach und nach die Formen a b c d (Taf. V. Fig. 114). Man setzt das Austreiben so lange fort, bis man ein Blättchen von $^1/_6$—$^1/_8$''' ($^1/_3$ Millimeter) Stärke gewonnen hat, welches sich nach nochmaligem Ausglühen leicht mit den Fingern biegen lässt. Um die Stärke richtig beurtheilen zu können, bis zu welcher man das Blech austreiben will, bedient man sich als Mass entweder eines starken Stahlblechs, in welches ein Einschnitt von der verlangten Stärke gemacht ist und in welchen man das Blech ungehindert einschieben kann, sobald es die gewünschte Dünne erlangt hat, oder man treibt das Korn zu einem runden Bleche von einem bestimmten Durchmesser (1, $1^1/_2$" und darüber) aus. Die erste Art zu messen ist genauer, da sich die Menge des Inquartationssilbers bei den verschiedenen Proben nicht gleich bleibt. Hat man 1 Mark

Ausplatten der Legierung.

Gold und 3 Mark Silber eingewogen, so treibt man die Legierung zweckmässig bis etwas grösser aus, als $1/_6$ Thalerstück pr. Cour. Statt das Ausplatten mit Hammer und Amboss zu vollenden, ist es sehr zweckmässig, nachdem man anfänglich auf dem Ambosse etwas ausgeplattet hat, sich eines kleinen Walzwerks zu bedienen, bis das Blatt dann eine mehr oder weniger ovale Form, von etwa 23 Millim. Länge und 12 Millim. Breite, annimmt und in seiner ganzen Stärke überall leichter gleichmässig wird. Man muss sich hüten, beim Ausglühen der Bleche zu starke Hitze zu geben, weil sie sonst leicht blasig und später schulfrig werden, oder gar schmelzen. Ist die verlangte Stärke erreicht, so werden die Bleche nach einem nochmaligen Glühen mittelst einer Spitzzange und der trockenen Finger spiralförmig zusammengebogen, doch nur so dicht, dass einiger Spielraum zwischen den Windungen bleibt. Die Spitzzange muss völlig blank sein und darf keine scharfen Kanten haben. Um etwa anhaftende, von den Fingern herrührende, fettige Substanzen wegzuschaffen, werden die Röllchen nochmals schwach geglüht, dann in einen Kolben (Taf. IV. Fig. 87 a) gebracht und in ihm anfangs mit schwacher, dann mehrere Male mit starker Salpetersäure behandelt. Kandelhardt, welcher bis 12 Röllchen gleichzeitig mit Salpetersäure behandelt, numeriert solche vor dem Aufbiegen mit Zahlenpunzen und Hammer.

Dieses Ausplatten der Körner zu Blechen ist unerlässlich, weil sonst die Salpetersäure nicht bis in die Mitte der Metallmasse eindringen und das Silber weglösen würde. Treibt man die Bleche zu dünn aus, so behalten die Röllchen keinen Zusammenhang und werden durch die Bewegung in der kochenden Salpetersäure zerrissen, was leicht mechanische Verluste veranlassen kann, oder doch stets der Sicherheit des Probenresultats nachtheilig ist. Wenn man nicht sehr mit der Zeit beschränkt ist, so behandelt man eine jede Probe, höchstens Probe und Gegenprobe, allein in einem Kolben, weil bei aller Vorsicht doch mitunter ein Röllchen zerrissen wird.

Scheidung durch Salpetersäure.

Es sind verschiedene Arten im Gebrauche, die Goldprobe mit Salpetersäure, welche frei von Chlor, Schwefelsäure und salpetriger Säure sein muss, zu behandeln, stets wird das oder die-

Röllchen zu mehreren Malen mit reiner Salpetersäure (pag. 89) übergossen und digeriert. Man erhitzt dabei den Kolben über freiem Kohlenfeuer, indem man ihn in ein passendes Stativ (Taf. III. Fig. 50) bringt, welches zugleich die unmittelbare Berührung zwischen Kohlen und Kolben verhindert. Taf. III. Fig. 49 zeigt ein von Gay-Lussac beschriebenes Stativ aus dem Laboratorio des Stempelbureaus in Paris. Der Kolben M steht auf einer durchlöcherten Eisenplatte oder auf einem Roste, und die sauren Dämpfe, bevor sie in den Rauchfang kommen können, ziehen durch eine Glasröhre T von etwa zwei Centimeter Durchmesser und einem Meter Länge, welche an jedem Ende mit einer engeren Röhre t zusammenhängt. Das untere Ende geht ohne Reibung in den Hals des Kolbens. Weil der Raum zwischen beiden Röhren so enge ist, dass eine Schicht Flüssigkeit darin hängen bleibt und ihn verstopft, so sind die Dämpfe genöthigt, in die dickere Röhre überzugehen, wo sie sich verdichten und wieder in den Kolben zurückfliessen. Da auf diese Weise durch Verdunstung nichts verloren geht, so reicht man mit einer geringen Menge Säure aus. Um den Dämpfen immer einen freien Abzug zu lassen, ist es nothwendig, das untere Ende der Röhre schief abzuschneiden, so wie man es in P sieht; der herabsinkende Tropfen sammelt sich dann an der Spitze und verstopft nie die Röhre. In der Nähe des Kolbenhalses befindet sich eine Öffnung H, von ungefähr 5 Centimeter Höhe, durch welche die Luft in den dahinter befindlichen Rauchfang ziehen kann. Die untere Fläche dieser Öffnung ist mit einer nach der Seite des Rauchfangs hin geneigten Glasscheibe bedeckt, auf welche die Salpetersäure herabtropft, wenn die Röhren, von den Kolben abgezogen, an ihrem Gestelle N hängen. Unter der Glasplatte befindet sich eine andere von Eisenblech, mit Einschnitten bei e, an welche man den Hals des Kolbens anlehnt, damit dieser nicht umfallen kann.

Das erste Kochen geschieht mit 1¼ Loth Salpetersäure von 22° B. (in einem graduierten Glascylinder abgemessen) bis zum Aufhören der rothen Dämpfe, dann folgt ein etwa 10 Minuten langes noch zweimaliges Kochen mit derselben Menge der vorher erhitzten Säure von 32° B. Man unterlässt auch wohl, jedoch

weniger gut, das dritte Kochen und zieht von dem beim zweiten Kochen erhaltenen Goldgehalte ¼ Grän ab, welches der Erfahrung gemäss durch das dritte Kochen noch weggenommen sein würde. Eine grössere Concentration der Säure, als 32° B. schadet nicht; nimmt man sie bei den letzen Kochungen schwächer, so entsteht ein grösserer Silberrückhalt.

Abspülen.

Nachdem durch die letzte Kochung mit Salpetersäure alles Silber aufgelöst ist, giesst man die Salpetersäure ab und wäscht Kolben und Röllchen mit heissem destilliertem Wasser mehrere Male aus. Dieses Aussüssen muss mit neuem heissen Wasser so oft (etwa dreimal) wiederholt werden, bis aus dem zurückgebliebenen porösen Golde der letzte Rest von salpetersaurem Silber weggenommen ist. Man giesst die Lösung vorsichtig aus und lässt das neue Spülwasser in den Kolben laufen, während man diesen dreht, damit der Hals desselben rings nachgespült wird. Es ist nur reines, namentlich von jeder Chlorverbindung freies Wasser anzuwenden, weil Chlorsilber, welches sich sonst in den Poren des Goldes erzeugen kann, sich durch Wasser nicht wegspülen lässt und so nothwendig eine zu hohe Gehaltsangabe veranlassen muss. Das letzte Aussüsswasser darf, nach dem Abgiessen mit etwas Kochsalzlösuung versetzt, keine Trübung erzeugen. Zuletzt wird der Digerierkolben ganz mit Wasser angefüllt, man setzt dann einen umgekehrten kleinen Tiegel von porösem, fest gebranntem Thone auf die Mündung desselben und kehrt Tiegel und Kolben in dieser Stellung um, wodurch das Goldröllchen sich langsam aus dem Kolben in den Tiegel hinabsenkt. Man hebt nun den Kolben vorsichtig so weit, dass sich der Tiegel langsam mit Wasser füllt und schiebt ihn dann schnell über den Rand des Tiegels zur Seite; aus letzterem giesst man das Wasser vorsichtig und mit Vermeidung jedes Goldverlustes ab. Das matte Gold hat eine bräunliche Farbe und ist sehr leicht zerbrechlich; es wird im Thontiegel, den man auf das Blech vor der Muffel des Probierofens stellt, vollständig ausgetrocknet, und dann in dem mit einem numerierten Deckel versehenen Tiegel unter der Muffel so scharf (bei Hellrothgluth) ausgeglüht, dass es eine vollkommen goldgelbe Farbe und einigen Glanz erhält. Bei diesem Glühen vermindern die Röllchen ihr Volum und werden

Ausglühen des Goldes.

so fest, dass sie sich ohne Gefahr des Zerbrechens mit der Pincette behandeln und abwiegen lassen.

Das starke Erhitzen des Goldes ist nach Varrentrapp unumgänglich nothwendig, damit sich dasselbe zusammenzieht und seine grosse Porosität verliert, weil es sonst während des Wägens merkliche Mengen von Gasen contensieren würde.

Kandelhardt bringt die Goldröllchen aus dem Kolben in Thonscherben, welche auf der einen Hälfte des flachen Bodens einige Rinnen haben. In diese rüttelt man die Röllchen, ohne sie mit der Kluft berühren zu müssen, unter Wasser ein, so dass sie getrennt liegen und nicht in Berührung gerathen können. Wenn man mehrere Röllchen gleichzeitig behandeln will, so sind sie so am wenigsten einer Beschädigung und beim Glühen dem Aneinandersintern ausgesetzt. Beim Abwiegen werden die aus Probe und Gegenprobe erhaltenen Röllchen (oder, hat man mit 2 halben Mark operiert, die einzelnen Röllchen dieser Probe) zunächst gegen einander auf die Waage gelegt. Sie werden sich bei gerathener Probe das Gleichgewicht halten. Sollten sie merklich differieren, so muss die Probe von neuem begonnen werden.

Der Goldgehalt wird meistens zu hoch angegeben, was daher rührt, dass der aus den Goldröllchen schwer zu entfernende kleine Silbertheil nicht bis zum Grade der Unwägbarkeit abgeschieden werden kann. Dieser Silberrückhalt ist abhängig von dem Verhältnis der Silberbeschickung, von der Reinheit des zum Abtreiben benutzten Bleies und des Beschickungssilbers, von der Reinheit und dem specif. Gewicht der Salpetersäure, von der Zeit und Wiederholung der Kochung mit der Säure, vom Auswaschen und Glühen der Goldröllchen, von der Beimischung von Platin, Iridium, Rhodium. Seltener wird der Goldgehalt zu gering gefunden, was dann seinen Grund haben kann in zu heissem Treiben oder unverhältnismässigem Bleizusatz, in Benutzung der ohne Silberzusatz abgetriebenen Goldkörner und in Anwendung unreiner Salpetersäure, namentlich solcher mit Beimischung von Chlor und salpetriger Säure.

Vorsichtsmassregeln. Es ist durch Erfahrung festgestellt, das sich nur dann alles Silber vom Golde durch Salpetersäuure weglösen lässt, wenn

das Silber in einem so grossen Verhältnisse, wenigstens dem 8fachen, mit dem Golde legiert ist, dass letzteres bei der Behandlung der Legierung mit Salpetersäure vollständig in ein staubförmiges feines Pulver zertheilt wird. Stehen Gold und Silber in einem solchen Verhältnis zu einander, dass das Gold in einem zusammenhängenden Röllchen zurück bleibt, so kann man es durch keine Art der Behandlung mit Salpetersäure absolut frei von Silber erhalten. Hiernach würde es gerathener sein, so viel Silber dem Golde zuzusetzen, dass letzteres als feines Pulver zurückbleibt, wenn nicht das Kochen mit Salpetersäure, das vollständige Aussüssen und Ansammeln des feinen Goldes mit mehr Unbequemlichkeit und Schwierigkeit verbunden wäre, als durch den Vortheil, ein von den letzten Spuren Silber freies Gold zu erhalten, aufgehoben wird. Nur bei dem goldhaltigen Silber, bei dem ohnehin das Gold nicht in Form eines Röllchens zu erhalten steht, gewinnt man, wie später gezeigt werden solll, dasselbe als feines silberfreies Pulver. Bei der Probierung goldreicherer Legierungen ist es durchgängig eingeführt, mit dem Inquartationssilber nicht über das Dreifache des Goldgehalts zu steigen, damit man das Gold als zusammenhängendes Röllchen gewinnt, es sei denn, dass man in einem besonderen Falle eine Controlprobe bei Erzielung von Staubgold anstellen will.

Ausscheidung des Goldes in Rollenform.

Wollte man bei der Behandlung des mit 3 Theilen Silber inquartierten Goldes sogleich eine starke Salpetersäure anwenden, so würde das Röllchen leicht zerrissen werden, ohne jedoch in Staub zu zerfallen, und man würde davon alle Nachtheile des pulverförmigen Goldes haben, ohne es völlig silberfrei zu erhalten. Man braucht daher stets bei der ersten Einwirkung eine verdünnte Salpetersäure. Diese verdünnte Säure vermag nun aber bei weitem nicht alles Silber wegzunehmen und wiederholt man daher die Abkochung der Röllchen, nachdem man die salpetersaure Silberlösung vorsichtig abgegossen hat, mit einer stärkeren Salpetersäure noch ein- oder zweimal, wodurch sich der Rückhalt des Silbers im Golde so weit vermindern lässt, dass er bei gehöriger Beachtung eine richtige Bestimmung des Goldes erlaubt. Die Irrungen, welche durch diesen Rückhalt

Stärke der Salpetersäure.

entstehen können, werden um so geringer, je kleiner und unbedeutender er nach der Behandlung mit Salpetersäure bleibt.

Bestimmung des Silberrückhaltes.

In der Überzeugung, diesen Rückhalt nie ganz beseitigen zu können, hat man gesucht, ihn bei allen Goldproben auf eine kleine, aber constante Grösse zu bringen, und verfährt man dazu auf folgende Art:

Man richtet sich eine grössere Menge einer schwächeren und einer stärkeren Salpetersäure vor. Die erstere nimmt man gewöhnlich 22° B. (1,166—1,1864 spec. Gew.), die zweite 32° B. (1,26—1,2962 spec. Gew.) Hierauf inquartiert man eine Probiermark reines Gold, durch wiederholtes Auflösen in Königswasser und Fällen durch Eisenvitriol dargestellt, mit 3 Theilen goldfreien Silbers und digeriert das erhaltene Röllchen zunächst mit einem bestimmten gemessenen Volum (fast 1 Unze) der schwächeren Salpetersäure, durch welches der Kolben bis etwa zur Hälfte angefüllt wird, so lange, bis die Entwicklung salpetriger Säure längst vollständig aufgehört hat, wozu etwa $\frac{1}{4}$ Stunde erforderlich ist. Dann giesst man die salpetersaure Lösung vorsichtig ab und digeriert von neuem mit der stärkeren Salpetersäure eine bestimmte, am besten nicht zu kurze Zeit. Die Menge dieser Salpetersäure muss ebenfalls gemessen werden und ist gewöhnlich etwas kleiner, als die zur ersten Kochung gebrauchte. In Bezug auf die zu dieser Operation verwandte Zeit habe ich verschiedene Probierer an Deutschen Münzen und Handelsplätzen von 1—10 Minuten abweichen sehen. Nach dem Aussüssen und Glühen findet sich, dass das Gold um eine kleine Menge an Gewicht zugenommen hat. Dieser Versuch muss der Sicherheit wegen auf genau gleiche Art wiederholt werden; ausserdem muss man auf gleiche Weise einige Legierungen von genau bekanntem Gehalte untersuchen, oder man wiegt reines Gold und Kupfer in einigen abweichenden Verhältnissen zu einer Probiermark zusammen, quartiert und scheidet das Gold auf gleiche Weise ab. Man wird auch hier ein geringes Mehrgewicht des Goldes finden. Nachdem man auf diese Art die Grösse des Rückhalts an Silber sowohl bei feinem Golde, als auch bei einigen (etwa 2—3) verschiedenen Legierungen (man wird den gesetzmässigen Gehalt der Goldmünzen, den gewöhnlichen Gehalt des

Waschgoldes &c. wählen) gefunden hat, sieht man den Rückhalt für die zwischenliegenden Gehalte als gleich oder proportional an.

Soll nun eine Goldlegierung untersucht werden, so wird sie bei der Prüfung mit gleichen Mengen der vorgerichteten (abgestimmten) Säuren, und zwar eine genau gleiche Zeit und auch sonst auf gleiche Art (auf ganz gleichartigen Capellen &c.) behandelt. Man wendet auch wohl von demselben Silber bei den Proben an, welches man für die Inquartation des reinen Goldes benutzte. Ausserdem hat man zu beachten, dass die Blättchen beim Laminieren sowohl bei der Untersuchung des reinen Goldes, als später bei den Proben eine genau gleiche Stärke erhalten, da diese auf die Grösse des Rückhalts einen merklichen Einfluss ausüben kann. Von dem bei der Probierung der Legierung gefundenen Goldgewichte wird der früher aufgefundene und bestimmte Rückhalt an Silber für die Gehaltsangabe abgezogen.

Die Grösse des Rückhalts hängt einem grossen Theile nach von der Zeit der Kochung mit der stärkeren Salpetersäure ab. Setzt man diese nur 1—2 Minuten fort, so kann er etwa 1 Grän, selbst etwas mehr betragen, und ist man um so leichter einer Irrung ausgesetzt, je grösser er ist. Setzt man das Kochen 8—10 Minuten fort, so kann man ihn bis auf $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{8}$ Grän herabbringen. Unter $\frac{1}{8}$ Grän habe ich ihn nach diesem Verfahren nicht erhalten können.

Vauquelin schreibt für die erste, 15—20 Minuten fortzusetzende Kochung eine Salpetersäure von 22° und für die zweite Kochung eine Dauer von 7—8 Minuten mit einer Säure von 32° B. vor, nimmt aber auf den Rückhalt an Silber keine Rücksicht.

Chaudet digeriert anfänglich mit einer Salpetersäure von 22° B., die er nur kurze Zeit einwirken lässt. Dann ersetzt er diese Säure durch eine stärkere von 32° B., welche er 10 Minuten lang sieden lässt. Darauf giesst er diese ab und wiederholt das Kochen zum dritten Male wieder mit einer Säure von 32°, welche er 8—10 Minuten im Kochen erhält. Nun nimmt er auf den Rückhalt an Silber weiter keine Rücksicht und sieht das gewonnene Gold als rein an.

Ein grösserer Gehalt an Platin, sowie ein Gehalt an Iridium und Rhodium, namentlich die letzteren beiden, sind die grössten Feinde für dieses Verfahren, indem sie bei dem Golde zurückbleiben. (Siehe die betreffenden Legierungen.)

Nach Pettenkofer [1]) enthält fast alles Scheidegold einige Tausendstel Platin, welches zur Steigerung des Silberrückhaltes im Golde sehr viel beiträgt. Durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali oder Natron in einem Platinschälchen oder Porzellantiegel und Auswässern der Masse lässt sich fast alles Silber als Silbervitriol ausziehen. Der Rückhalt an Platin macht das Gold spröder; ersteres kann aber durch Schmelzen mit Salpeter als Platinoxydkali entfernt werden, wobei indess auch ein nicht unbedeutender Goldabgang stattfindet. Das Platin disponiert das Gold zur Oxydation. Ein Silbergehalt schützt das Platin vor Oxydation.

Goldverlust.

Dass ein Goldverlust beim Abtreiben stattfindet, wenn dieses zu heiss gehalten wird, oder wenn man die Legierung ohne Inquartationssilber abtreibt (Chaudet gibt ihn für diesen letzten Fall zu 1, 2. bis 3 Tausendtheilen an), ist eine bereits länger bekannte Erfahrung. (Siehe Aidarow's Versuche, pag. 347.) Dass dieser jedoch auch in einer zu berücksichtigenden Menge stattfindet bei einem richtigen Abtreiben und bei Zusatz des Inquartationssilbers, besonders wenn die Legierung viel Kupfer enthält, ist erst später von Kandelhardt erörtert, der zugleich dafür hält, dass der Capellenraub reichlich durch den Rückhalt an Silber im Golde gedeckt wird. Enthält die zu untersuchende Goldlegierung wenig oder gar kein Kupfer, so erscheint der Capellenraub an Gold weit geringer und daher der Silberrückhalt nicht so vermindert, als bei dem kupferhaltigen Golde, wozu auch noch die grössere Masse mitwirkt, die weder verhältnissmässig so viel auf der Capelle einbüsst, noch auch so leicht vom Silber befreit werden kann.

Auch Levol hat einen Goldverlust durch die Capelle bei dem gewöhnlichen Verfahren beobachtet, und ich habe durch

---

[1]) Bergwerksfreund XII., 4, 38; XIII., 180. — Berg- u. hüttenm. Ztg. 1847, pag. 710, 745.

Versuche gefunden, dass dieser Goldverlust $^1/_{50}$—$^1/_{80}$ derjenigen Silbermenge beträgt, welche gleichzeitig in die Capelle geführt wird. Kandelhardt gründet auf seine obige Annahme sein Probierverfahren und gibt unter der Voraussetzung, dass man nur mit $2^1/_2$ Theilen Silber inquartiert hat (ein Verhältnis, welches auch von Chaudet nicht verworfen wird), in Bezug auf das Kochen in Salpetersäure folgende Vorschrift, welche den Rückhalt an Silber auf ein Minimum herabzubringen bezweckt. Man nimmt 2 halbe Probiermark zu einer Probe und übergiesst die beiden Röllchen mit $1^1/_4$ Loth reiner Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht in einem Glaskolben von solcher Grösse, dass der Bauch damit reichlich zur Hälfte angefüllt wird und stellt den Kolben über ein Kohlenfeuer. Will man mehrere Röllchen in einem Kolben kochen, so muss man die Fertigkeit besitzen, die leicht zerbrechlichen Goldröllchen nach beendigtem Kochen unverletzt aus dem Kolben zu bringen. Man nimmt alsdann zu 4 Röllchen 2 Loth Salpetersäure &c. Dieser erste Aufguss kocht mit den Röllchen so lange, bis alle rothen Dämpfe aus dem Halse des Kolbens verschwunden sind. Gleich nachdem man die Röllchen auf das Feuer gebracht hat, giesst man eine gleiche Quantität Säure von 1,30 spec. Gew. in ein anderes Kölbchen mit engem, zum Ausgiessen gut geformten Halse und stellt dasselbe ebenfalls zum allmähligen Erwärmen über Kohlenfeuer, so dass diese stärkere Säure nach beendigter erster Kochung ebenfalls siedend heiss geworden ist. Man nimmt nun den von rothen Dämpfen befreiten Kolben mit den Goldröllchen mittelst Papier-, Zeug- oder Lederlappen vom Feuer, giesst die kochende salpetersaure Silberlösung rasch und geschickt ab, ergreift den zweiten Kolben mit siedender stärkerer Säure auf dieselbe Weise mit der rechten Hand, indem man den ersten der linken übergibt und giesst rasch, aber geschickt, die starke Salpetersäure auf die Goldröllchen, die man dann sogleich wieder auf das Feuer stellt. Das Kochen wird alsobald seinen Fortgang nehmen und 10 Min. lang fortgesetzt. Ist der zu erwartende Goldgehalt über 20 Karat (oder 850 Tausendtheile), so muss noch auf dieselbe Weise eine dritte Kochung, und zwar ebenfalls mit einer starken Säure von 1,30 spec. Gew. vorgenommen werden, die man dann ebenfalls

Kandelhardt's Probierverfahren.

wenigstens 10 Min. lang fortsetzen lässt. Bei unregelmässigem Kochen erleichtert ein von Chaudet angegebenes Mittel, ein kleines hineingeworfenes Stückchen Kohle, die Dampfentwicklung und verhindert, sowie auch ein Drehen des Kolbens, heftiges Aufwerfen der Flüssigkeit. In Schweden hat man dieser oft eintretenden Erscheinung des Stossens dadurch vorzubeugen gesucht, dass man die einzelnen Röllchen an Platindrähten in der Salpetersäure aufhieng. Diese Vorsichtsmassregel erscheint aber überflüssig.

Kandelhardt hält das gewonnene Golde zwar keineswegs für absolut frei von einem geringen Silberrückhalte, glaubt aber, dass das Gewicht desselben den Gehalt bei obigem Verfahren richtig angibt, weil dieser Rückhalt durch einen geringen, oft kaum wägbaren Capellenraub, welchen das Gold bei dem Abtreiben zur Inquartation erlitten hat, ziemlich compensiert wird, wenigstens so weit, dass die Differenz auf die Gehaltangabe keinen Einfluss mehr äussert. Kandelhardt zieht eine Inquartation mit 2½ Theilen Silber einer solchen mit 3 Theilen deshalb vor, weil ihm sein obiges Verfahren (und zwar bei Anwendung von Capellen, welche aus 2 Theilen rein ausgelaugter Asche von harten Hölzern und 1 Theil nicht zu fein pulverisierter Beinasche bestehen, die in der Spur aufgeklärt, d. h. mit feiner Beinasche gefuttert sind, so wie bei einem Abtreiben in einer eisernen Muffel, in welcher er die Capellen nach dem Antreiben auf die Stelle vorzieht, wo Silber zu blicken pflegt, und, wenn ⅔ des Bleies abgetrieben sind, wieder hinten in die Muffel schiebt) bei 3 Theilen Silber noch einen etwas zu reichen Gehalt liefert und er bei 2½ Theilen ein richtigeres Resultat erhalten hat.

Aus dem pag. 370 über den Capellenraub beim Golde Angeführten geht zugleich hervor, dass, wenn in einer aus Gold, Silber und Kupfer bestehenden Legierung der Gold- und auch der Silbergehalt bestimmt werden soll, man zwei Proben anstellen muss, indem man die eine ohne Silberzusatz abtreibt und dadurch den Gesammtgehalt an Gold und Silber erfährt (man kann hierzu auch die Vorprobe pag. 357 benutzen) und indem man die zweite mit dem Inquartationssilber abtreibt und mit Salpetersäure behandelt. Wollte man das Korn, welches man durch die

erste Probe gewonnen hat, zum zweitenmale mit Silber inquartiert abtreiben und zur Goldbestimmung benutzen, so würde man den Goldgehalt zu niedrig finden müssen.

Übrigens ist es (wie auch sowohl Chaudet als Kandelhardt empfehlen) unerlässlich, sich wenigstens von Zeit zu Zeit von der Richtigkeit des Probierverfahrens durch mit genau gekannten Legierungen oder reinem Golde angestellte Controlproben zu versichern, indem man Legierung und Gold am besten gleichzeitig die zu prüfenden Substanzen begleiten und das Probierverfahren durchmachen lässt.

Laboratorium für Goldproben.

Das von Peligot und Levol [1]) in der Pariser Münze für Goldproben eingerichtete Laboratorium, in welchem zwei Probierer je 15 Goldproben auf einmal machen können, hat nachstehende Einrichtung (Taf. V. Fig. 115—122):

a Gasbrenner auf dem Rohre A A′ A″ befestigt, welches Leuchtgas aus einem ausserhalb des Lokals befindlichen Gasbehälter aufnimmt. Mittelst des Hahnes bei A kann die Communication des Gasometers mit den Brennern unterbrochen werden, von denen ein jeder ebenfalls einen Hahn zur Regulierung des Gaszutrittes hat. (Fig. 118, Brenner in grösserem Massstab.) B B Ausschnitte, in denen die Hälfte der Glaskolben, während das silberhaltige Gold darin mit Salpetersäure behandelt wird, ruhen. D D Bänke zur Aufnahme der Kolben nach Vollendung des Kochens mit Salpetersäure. Ihre Mündungen befinden sich unter den um Charniere beweglichen Klappen d d, die vor den Öffnungen C C angebracht und emailliert sind. E Schiefertafel, um die Zeit des Kochens zu notieren. F F Gefässe von Porcellan, von denen das eine Salpetersäure von 32° B., das andere destilliertes Wasser enthält. G Nische, in welcher drei porcellanene Trichter b angebracht sind, die aussen die Aufschriften „Salpetersaures Silberoxyd“, „Salpetersäure“ und „Waschwasser“ tragen und mit Platinsieben (Fig. 119) versehen sind, in welche man die Silberlösung und Auswaschwasser von den Goldröllchen giesst und welche die zur Verhinderung des Stossens in den

[1]) Polyt. Centrbl. 1854, pag. 1442.

Kolben gebrachten Kohlenstückchen zurückhalten. Diese Flüssigkeiten gelangen in drei in dem verschliessbaren Raume I aufgestellte Flaschen durch die Steinzeugröhren H, H', H''. Zur Abführung der Säuredämpfe münden die Öffnungen K, K', K'' B und C in die Esse des Muffelofens. J Schränke zum Aufbewahren von Capellen. m Schale zum Auffangen der aus den Hähnen der Gefässe F fallenden Tropfen. Fig. 120 hölzerne Zange zum Anfassen der Kolben beim Decantieren der warmen Flüssigkeiten. Fig. 121 und 122 Muffelofen; a grosse und b kleine Muffel, durch Thonplatten c d verschliessbar; e Thür zum Einbringen der Kohlen, um das Scharnier f drehbar und mittelst des Schwengels g g' g'' beliebig von der Vorder- und Hinterseite des Ofens aus zu öffnen und zu schliessen; h Blechtafel zum Aufstellen von Capellen &c.; i Rost aus beweglichen Stäben; k Öffnungen zur Reinigung des Rostes durch dicke Platten aus feuerfestem Thon, verschliessbar; l Platten, welche rings um den Ofen herumgehen; m Esse.

2. Goldhaltiges Silber.

Probierverfahren.

Wenn mehr als 3 Theile Silber auf 1 Theil Gold in einer Legierung enthalten ist, so behält bei der Kochung mit Salpetersäure das ausgeschiedene Gold nicht mehr die Form der Röllchen, sondern zerfällt je nach dem Silberverhältnis theilweise oder vollständig zu Pulver. Es bildet sich schon pulverförmiges Gold, wenn Gold und Silber in dem Verhältnisse wie 1 : 4 vorhanden sind. Um jedoch eine vollständige Auflösung des Silbers und zwar bei einer einmaligen Behandlung mit schwacher Salpetersäure und einmaliger Kochung in stärkerer Säure zu erreichen, muss dieses Verhältnis, nach den Erfahrungen von Kandelhardt, wenigstens wie 1 : 8 sein. Ist weniger Silber vorhanden, so muss man den Goldstaub noch zweimal in stärkerer Salpetersäure kochen lassen, um einer vollständigen Auflösung des Silbers gewiss zu sein. Enthält eine solche Legierung zugleich Kupfer, so muss sie ebenfalls vor der Behandlung mit Salpetersäure auf der Capelle abgetrieben werden. In Bezug auf den hierzu nöthigen Bleizusatz muss man sich nach der Beschaffenheit der Legierung richten; je reicher solche an Gold im Verhältnisse

zu dem Silber ist, um so mehr muss man die Bleiquantitäten den pag. 360 für das Abtreiben des Goldes angegebenen Verhältnissen entsprechend wählen; je mehr die Silbermenge gegen den oft sehr geringen Goldgehalt vorwaltet, um so mehr nähert man den Bleizusatz den für das Abtreiben des Silbers pag. 319 angegebenen Verhältnissen und darf man dann beim Abtreiben auch keinen so hohen Feuergrad anwenden, als beim Abtreiben sehr goldhaltiger Legierungen. Wenn die goldhaltigen Silber zur Entfernung des Kupfers auf der Capelle abgetrieben werden, so findet stets ein geringer Silberverlust durch den Capellenzug statt, ganz in ähnlicher Art, wie bei der Capellenprobe auf Silber angeführt wurde. Der nach Abzug des Goldgehalts gefundene Silbergehalt muss also um die Grösse dieses Capellenzugs zu geringe gefunden werden; kömmt es daher auf eine sehr genaue Silberbestimmung zugleich mit an, so muss man sich aus einzelnen reinen Metallen genau der Legierung entsprechende Mengen einwiegen und unter gleichen Umständen auf der Capelle behandeln, um die Grösse dieses Capellenzuges controlieren zu können, oder man unterwirft die Legierung noch einer Silberbestimmung nach der Methode von Gay-Lussac (pag. 330).

Ist die Menge des von der Untersuchung eines sehr armen Probierguts erhaltenen güldischen Silbers so geringe, dass man keine Vorprüfung mit ihr vornehmen kann (pag. 357), und erwartet man einen höheren Goldgehalt als $1/8$ der Masse, so muss man das güldische Silber mit einer solchen Menge goldfreien Silbers und mit nicht mehr Blei, als gerade erforderlich ist, auf der Capelle zusammenschmelzen und abtreiben, dass man völlig sicher ist, 8 Theile Silber gegen 1 Theil Gold zu haben, und behandelt man es dann ganz wie ein goldhaltiges Silber.

Ein Ausblechen des goldhaltigen Silbers ist um so weniger nöthig, je grösser das Verhältnis des Silbers wird, und unterbleibt ganz, wenn der Goldgehalt nur geringe ist. In diesem letzteren Falle ist es gut, die Salpetersäure vor dem Einbringen des sehr sorgsam abgebürsteten Metallkornes zu erwärmen. Geht der Goldgehalt im Silber nicht über einige Karat, so genügt eine einmalige Behandlung mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. = 25° R. und ein nachfolgendes Kochen mit starker Säure von

1,3 spec. Gew. = 34° B.; ist der Goldgehalt höher, so muss man zweimal mit der stärkeren Säure kochen oder doch das Kochen mit dieser stärkeren Säure etwas länger (bis wenigstens 10 Minuten) fortsetzen. Bei goldärmerem Silber ist es meist genügend, $\frac{1}{2}$ Mark doppelt mit Blei abzutreiben und die erhaltenen beiden Körner ohne Laminieren zusammen nur einmal mit Salpetersäure von 30° B. so lange zu kochen, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln. Kandelhardt wendet die von früheren Goldproben erhaltenen Auflösungen des salpetersauren Silbers an, welche noch immer viel freie Salpetersäure enthalten, weil er gefunden hat, dass sich dann der Goldstaub mehr klumpt, nicht so fein zerrissen wird, wie in reiner Salpetersäure, und sich dann besser sammeln und abspülen lässt. Die gewonnene salpetersaure Lösung mus vollkommen klar sein und darf nicht etwa fein vertheiltes Gold suspendiert enthalten.

Das Auswässern, Ansammeln und Glühen des feinen, mehr oder weniger schwarzen Goldstaubes geschieht ganz wie bei dem früher angegebenen Verfahren für goldreichere Legierungen, erfordert aber mehr Aufmerksamkeit und grössere Übung, um bei dem fein vertheilten Golde jeden mechanischen Verlust mit Sicherheit zu vermeiden. Vor dem Abgiessen der salpetersauren Lösung und der Ausspülwasser muss sich der Goldstaub vollständig abgesetzt haben. Nach dem Umstürzen des Kolbens in den Tiegel kann man das vollständige Herabsinken des Goldstaubes durch gelindes Beklopfen des Kolbens unterstützen, muss aber dann noch zum vollständigen Ansammeln und Absetzen des Goldes Geduld haben und genügend lange den Kolben über dem Tiegel ruhig stehen lassen. Durch geschicktes Neigen bringt man beim Abgiessen des Wassers aus dem Tiegel den feinen Goldstaub auf ein Häufchen. Er backt nachher beim Glühen etwas zusammen und lässt sich durch gelindes Klopfen vollständig aus dem Tiegel ohne Weiteres, oder nach dem Abtreiben mit wenig Probierblei auf das kleine Schälchen der Waage bringen. Sein Gewicht gibt den Goldgehalt genau und richtig an. Es ist jedoch auch hier gut, durch synthetisch zusammengewogene reine Metalle, die man dann den Proben gleich behandelt, das Probierverfahren von Zeit zu Zeit zu controlieren.

B. Goldscheidung mittelst Schwefelsäure.

Mängel dieser Methode.

Schon vor sehr langer Zeit hat man die Schwefelsäure zur Scheidung des Silbers vom Golde benutzt, und im Grossen wird diese Methode fast ausschliesslich angewandt. Zu einer dokimastischen Probe scheint sie jedoch nicht geeignet und ist für diese die Salpetersäure ausschliesslich im allgemeinen Gebrauche. Man erhält bei der Benutzung von Schwefelsäure nach Chaudet fast immer etwas weniger Gold, als wenn man Salpetersäure anwendet; auch gibt man an, dass das Gold keinen Rückhalt an Silber behalte, was indessen nach Pettenkofers [1]) Versuchen nicht der Fall sein dürfte. Für die Scheidung mit Schwefelsäure muss die Legierung ebenfalls ein grösseres Verhältnis des Silbers zum Golde enthalten oder vorher mit Silber inquartiert werden; einige Probierer wollen 3 Theile Silber auf 1 Theil Gold, Chaudet 2 Theile Silber auf 1 Theil Gold. Das Kochen muss zweimal 10 Minuten lang vorgenommen werden, auch muss man nach jedem Kochen das Goldröllchen mit concentrierter Schwefelsäure nachspülen, besonders nach dem letzten, ehe man Wasser nachgiesst, weil das schwefelsaure Silberoxyd in Schwefelsäure leicht löslich ist, dagegen schwer löslich im Wasser. Diese Methode wird besonders durch den hohen Kochpunct der Schwefelsäure (326° C.) und das dabei stattfindende Stossen unpraktisch; sie muss ausserdem falsche Resultate geben, wenn beim Abtreiben auch nur eine äusserst geringe Menge Blei (dasselbe würde bei Wismuth fast derselbe Fall sein) im Metallkorn zurückgeblieben ist; auch würde eine geringe etwa vorhandene Menge Platin beim Golde zurückbleiben, welches bei der Behandlung mit Salpetersäure nicht der Fall ist. Statt des Kochens mit Schwefelsäure könnte man auch ein Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali oder Natron vornehmen.

C. Goldscheidung mittelst Königswasser.

Mängel dieser Methode.

Eine vorzugsweise Gold enthaltende Legierung auf die Art untersuchen zu wollen, dass man sie in Königswasser auflöst

---

[1]) Bergwerksfreund XII., 4.; XIII. 180.

und das Gold aus der Lösung durch Eisenvitriol abfällt (pag. 350), steht ausser manchen andern Unbequemlichkeiten schon des erforderlichen Zeitaufwandes wegen dem gewöhnlichen Verfahren nach.

Aus einer dünn ausgeschlagenen Legierung, welche weniger als ungefähr 15 Procent Silber enthält, wird von Königswasser alles Gold aufgelöst; indem alles Silber als Chlorsilber zurückbleibt. Bei einem Gehalte der Legierung von 15—80 Procent Silber wird nicht alles Gold durch Königswasser aufgelöst, weil sich die Legierung mit einer dichten Lage von Chlorsilber überzieht. Eine solche kann in einem Porcellantiegel mit dem 3fachen Gewicht reinen Bleies zusammengeschmolzen und dann mit Salpetersäure behandelt werden, wobei sich alles Blei und Silber unter Zurücklassung des Goldes löst.

§. 78. Proben für sonstige Legierungen des Goldes.

Verfahren.

1. Goldhaltiges Wismuth und Blei werden entweder direct abgetrieben oder bei sehr geringem Goldgehalte zuvor verschlackt und mehrere Könige zu einem concentriert.

2. Goldhaltiges Zinn oxydiert man unter der Muffel, verschlackt 25 Pfund mit 16 Theilen Kornblei und 4 Theilen Borax und treibt ab.

3. Goldhaltiges Eisen, Stahl oder Roheisen wird mit Salpetersäure oxydiert, die entstandene Flüssigkeit zur Trockne verdampft und die trockene Masse mit 8—12 Theilen Kornblei, 2—3 Theilen Borax und 1 Theil Glas gut verschlackt &c.

4. Goldhaltiges Quecksilber siedet man zuweilen nach vorheriger Destillation bei ganz allmählig steigender Temperatur mit 8 Theilen Kornblei an.

5. Rhodiumhaltiges Gold schmilzt man mit 3—4 Theilen Silber, scheidet wie gewöhnlich mit Salpetersäure und schmilzt das gut ausgesüsste und getrocknete Gold mit saurem schwefelsaurem Kali oder Natron in einem Platinschälchen bis zum rothglühenden Fluss, wobei sich das Rhodium unter lebhafter Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung eines dunkelrothen bis schwarzen Salzes neben einem Rückhalt von Silber

auflöst. Die flüssige Salzmasse wird vom Golde abgegossen und die Schmelzung mit saurem schwefelsaurem Natron nochmals wiederholt, worauf sich das flüssige Salz nur noch wenig gefärbt zeigt. Nachdem dasselbe wieder abgegossen, kocht man das Gold einige Mal mit destilliertem Wasser aus, trocknet und glüht.

Um von der völligen Entfernung des Rhodiums überzeugt zu sein, beschickt man das Gold nochmals mit dem 3fachen Silber und wiederholt das vorige Verfahren. Eine Spur Rhodium ertheilt dem sauren schwefelsauren Natron eine gelbliche Färbung, und bei Anwesenheit desselben erleidet das Goldkorn gegen die vorige Wägung einen Gewichtsverlust.

6. Iridiumhaltiges Gold löst man in Königswasser, wobei das Iridium als schwarzes Pulver zurückbleibt. Dasselbe wird ausgewässert und aus der verdünnten Goldlösung das Gold durch Eisenvitriol ausgefällt. Im californischen Golde findet sich häufig Iridium.

7. Palladiumhaltiges Gold wird mit dem 3fachen Silber legiert und wie eine Goldprobe behandelt, wobei das Palladium neben dem Silber in Lösung geht. Nachdem letzteres aus der verdünnten Lösung durch Kochsalz ausgeschieden worden, lässt sich ersteres durch Zink metallisch ausfällen.

8. Platinhaltiges Gold ist beim Platin abgehandelt worden.

Sechster Abschnitt.

Proben auf Platin.

§. 79. Classification der Proben.

Die Proben auf Platin zerfallen in zwei Classen, einmal in Untersuchungen der Platinerze (Platinsand) auf den technisch darstellbaren Platingehalt, dann in Untersuchungen von Legierungen des Platins mit Gold, Silber und Kupfer.

Erstes Kapitel.

Untersuchung der Platinerze auf den technisch darstellbaren Platingehalt.

§. 80. Untersuchungsmethoden.

Allgemeines. Eine genaue Untersuchung der Platinerze wird durch die mit dem Platin zugleich vorkommenden Metalle so verwickelt, dass man sie nur mit Hülfe der analytischen Chemie ausführen kann. Dokimastische Proben auf den darstellbaren Platingehalt möchte der Deutsche Probierer nicht leicht in die Lage kommen, anstellen zu müssen; es mögen daher hier nur ganz kurz die Methoden angeführt werden, nach denen die technische Untersuchung eines Platinerzes vorzunehmen sein möchte.

Das selten auf der ursprünglichen Lagerstätte gefundene Platin kömmt gewöhnlich in Körnern im Schuttlande und dem Sande der Flüsse vor, und zwar in Begleitung von Palladium, Rhodium, Osmium, Ruthenium, Eisen, Kupfer, Blei, bisweilen auch mit Silber, sowie im Gemenge mit Körnern von Osmiridium, Gold, Titaneisen, Chrom- und Magneteisenstein, Quarz, Zirkon, Spinell, Serpentin &c.

Erste Methode. 1. Die einfachste Art der Untersuchungen besteht darin, das Platinerz sofort — oder nachdem man zuvor eine Reinigung mit ihm vorgenommen, und zwar es je nach Erfordernis entweder geglühet hat, um vorhandene flüchtige Körper zu entfernen, oder indem man durch Digestion mit reiner Salzsäure Eisenoxyd weggelöst, oder durch den Magnet oder sonst mechanische Aufbereitung unhaltige Substanzen entfernt hat, — in einer Glasretorte mit concentrierter Salzsäure, der man etwas Salpetersäure zugegeben hat, zu übergiessen, die Retorte in ein Wasserbad zu stellen und von Zeit zu Zeit Salpetersäure zuzugiessen, sobald man ein Stossen bemerkt. Ist das Platinerz noch nicht zersetzt, so setzt man nochmals Salzsäure und Salpetersäure zu, bis dieses der Fall ist. Die zur Probe angewandten Säuren müssen rein sein. Nicht aufgelöst werden Osmium-Iridium, etwa gebildetes

Iridiumoxyd, ferner Körner von Titaneisen, Chromeisen, Quarz, Hyacinthen &c. Man hat eine Vorlage angelegt, welche kalt gehalten werden muss; ist die in dieselbe übergegangene Säure von aufgespritztem Platinchlorid gefärbt, so wird sie in die Retorte zurückgegossen und nochmals vorsichtig abdestilliert, bis der grösste Theil derselben, und nun zwar ungefärbt, übergegegangen ist. Die Lösung in der Retorte wird abgegossen und der Rückstand gut ausgewässert. Da zur Zersetzung des Platinerzes oft sehr lange Zeit (selbst 3—4 Tage) erforderlich ist, so muss man sich zur Sicherheit durch neues Königswasser, welches bei der neuen Digestion des ausgewaschenen Rückstandes nicht gefärbt werden darf, von der vollständigen Zersetzung des Erzes überzeugen, und wäre diese noch nicht erfolgt, die Behandlung mit Salzsäure und Salpetersäure wiederholen. Die gesammte, mit den Aussüsswassern vereinte Lösung wird noch etwas mit Wasser verdünnt und darauf so lange mit Kalkbrei versetzt, bis sie alkalisch reagiert, wodurch Eisen, Rhodium und Iridium &c. gefällt werden, nicht aber Platin, vorausgesetzt, dass die Fällung nicht im Sonnenlichte geschieht; man muss sie daher Abends, oder doch im Schatten vornehmen. Man filtriert und süsst gut aus. Die filtrierte Flüssigkeit macht man mit Salzsäure sauer, engt sie sehr stark ein und versetzt sie so lange mit Salmiaklösung, als noch eine Fällung von Platinsalmiak stattfindet. Um die vollständige Fällung des letzteren zu bewirken, setzt man Alkohol hinzu. Aller Platinsalmiak wird nun gesammelt, mit Alkohol ausgesüsst, getrocknet, in einem Tiegel zuerst sehr langsam und mässig erhitzt und sodann scharf geglüht. Das in schwammigem Zustande erhaltene metallische Platin wird verwogen.

Zweites Verfahren.

2. Verfahren in der Petersburger Münze. Das fein zertheilte Erz wird mit 10—15 Theilen nach und nach zugesetzten Königswassers aus 3 Theilen Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und 1 Theil Salpetersäure von 1,34 spec. Gew. in Porcellanschalen 8—10 Stunden oder länger digeriert, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist, wovon man sich wie oben durch eine neue Behandlung des gut ausgewaschenen Rückstandes mit Königswasser überzeugt.

b. man zersetzt das Erz vollständig durch starkes Königswasser und dampft dann vorsichtig und bei mässiger Wärme zur Trockne ein, nachdem man vorher Salmiaklösung zugesetzt hat. Der trockene Rückstand wird darauf so lange mit Alkohol von 0,84 spec. Gew. ausgezogen, bis dieser nicht mehr gefärbt wird. Der Alkohol hat das Goldchlorid aufgelöst, diese Lösung wird mit Eisenvitriol versetzt, nachdem sie vorher mit Wasser verdünnt ist, wodurch sich das Gold als feines Pulver absetzt, welches nun mit reiner Salzsäure digeriert, dann gesammelt, ausgesüsst, geglüht und gewogen wird, oder man schmilzt es sogleich mit etwas Blei zusammen, inquartiert mit Silber und nimmt nach dem Abtreiben die Scheidung mit Salpetersäure vor, oder man schmilzt das Gold, nachdem das Filter verkohlt worden, in einem Sodapapiercylinder mit etwas Boraxglas auf Kohle vor dem Löthrohr ein, und trennt sodann das Goldkorn von der Schlacke.

Da bei diesen Methoden der Goldbestimmung alles Platin in den Rückständen verbleibt, so kann man nach dem Ausziehen des Goldes diese weiter auf Platin untersuchen.

Zweites Kapitel.

Probierung Gold, Silber und Kupfer enthaltender Legierungen, in denen Platin einen Bestandtheil ausmacht. [1])

§. 81. Untersuchungsmethoden.

Allgemeines. Da bis jetzt in den Künsten und Gewerben von Legierungen dieser Art fast gar kein nützlicher Gebrauch gemacht wird, so ist Platin wohl meist durch absichtlichen Betrug in diese

---

[1]) Man vergleiche ausser der in der Einleitung pag. 5 und 7 genannten Literatur noch Haindl, Scheider bei der Münze in München, in Erdmann's Journal, Jahrg. 1837, Bd. I. pag. 167.

Legierungen gebracht und man hat daher besonders bei Untersuchungen von zu Münzen oder anderen Geräthschaften verarbeitetem Silber und Golde einen Platingehalt beobachtet.

Es kommt nun zunächst auf die Erkennung an, ob Platin bei den Proben auf Silber und Gold vorhanden ist. Die dokimastische Untersuchung selbst bietet mehrere Schwierigkeiten, die zwar zum Theil, jedoch noch nicht vollständig, überwunden sind.

A. Platin mit Silber oder mit Silber und Kupfer.

Probierverfahren

Beim Abtreiben des Silbers geht das Treiben noch gehörig, wenn nicht mehr als 5 Procent Platin gegen das Silber vorhanden sind. Die Regenbogenfarben zeigen sich, ohne jedoch so lebhaft zu sein, wie bei einer gewöhnlichen Silberprobe. Ist jedoch $^1/_{10}$ Platin gegen das Silber vorhanden, so erfolgt kein Blick mehr; überhaupt ist das Blicken nie ganz vollständig, wenn auch nur die kleinste Menge Platin vorhanden ist. Wenn auch die Menge des beigemischten Platins sehr gering ist, so erhält das Metallkorn die Eigenschaft, auf der Oberfläche zu krystallisieren, die Ränder an ihm sind abgerundet und die Farbe ist mehr mattweiss und zieht etwas ins Gelbe. Je grösser der Platingehalt wird, um so auffallender zeigen sich diese Erscheinungen. Bei dem sonst für Silberproben gewöhnlichen Feuergrade treibt die Probe nicht gehörig mehr, wenn 1 Theil Platin auf 3 Theile Silber vorhanden ist, das Treiben hört auf, ehe noch alles Blei verschwunden ist, das Korn wird flach, die Oberfläche höckerig und erhält Auswüchse. Behandelt man ein platinhaltiges Silberkorn mit Salpetersäure, so wird, bedingt durch das Vorhandensein des Silbers, auch Platin aufgelöst. Diese Lösung zeigt in den gewöhnlichen Fällen eine mehr oder weniger starke rothgelbe Färbung. Tritt diese Färbung ein, so kann man ziemlich sicher auf das Vorhandensein von Platin schliessen; doch beobachtete schon Vauquelin bei einem äusserst geringen Platingehalte und Chaudet in einem einzelnen Falle, in dem der Platingehalt bedeutend war, dass die Lösung auch bei aufgelöstem Platin ungefärbt blieb, und Kandelhardt hat genauer beobachtet, dass die Auflösung der reinen Platinsilberverbindung in Salpetersäure wasserhell ist, sie aber eine gelbliche

Färbung erhält durch das Palladium, welches das Platin häufig begleitet, oder auch eine braune Farbe annimmt, wenn zugleich Gold gegen eine grosse Silbermenge zugegen ist und einiges Gold, wie auch nicht aufgelöstes Platin, so sehr fein zerrissen werden, dass sie in der Flüssigkeit suspendiert bleiben.

Die dokimastische Untersuchung eines platinhaltigen Silbers kann wegen dieses Verhaltens des Platins nicht mit Salpetersäure ausgeführt werden und man bedient sich dazu der concentrierten Schwefelsäure, welche im Kochen das Silber vollständig auflöst und das Platin rein zurücklässt, vorausgesetzt, dass alles Blei ganz vollständig auf der Capelle abgeschieden und das Silber in solchem Verhältnisse vorhanden ist, dass es das Doppelte des Platins beträgt. Bei diesem Verhältnis steht dann auch das Platin in Blattform wie bei den Goldproben zu erhalten. Ist weniger Silber vorhanden, so vermag die Schwefelsäure nicht solches rein vom Platin wegzulösen; ist das Silber in einem grösseren Verhältnis anwesend, so ist die Auflösung desselben zwar vollständig, aber das Platin bleibt in Pulverform zurück, welches schwieriger und unsicherer, als pulverförmiges Gold zu sammeln und zu wiegen ist, da es nicht, wie dieses, beim Glühen etwas zusammenbackt. Um nun das Platin in Blattform zu erhalten, ist es nöthig, den Gehalt annähernd durch eine Vorprüfung zu ermitteln, damit man für die Prüfung selbst das Verhältnis von 2 : 1 zwischen Silber und Platin herstellen kann.

Vorprüfung.

Zu dieser Vorprüfung wird das platinhaltige Silber mit 2 Theilen reinen Silbers versetzt und auf der Capelle mit dem erforderlichen Blei im hinteren, heissesten Theile eines scharf ziehenden Muffelofens abgetrieben, das Metallkorn ausgeblecht und zweimal mit reiner Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. in einem Glaskolben gekocht, dann das zurückbleibende Platin erst mit Schwefelsäure, dann (nach Art der Goldprobe) mit Wasser vollständig ausgesüsst, im Tiegel getrocknet und geglüht, sodann verwogen. War Kupfer in der Legierung, so wird dieses gleichzeitig beim Abtreiben fortgeschafft und steht dessen Menge durch die erhaltene Gewichtsdifferenz dokimastisch annähernd zu bestimmen.

In Bezug auf die zum Abtreiben eines Platin und Kupfer enthaltenden Silbers erforderlichen Bleimengen ist zu bemerken,

dass, wenn gegen das Silber 1—8 Procent Platin vorhanden sind, diese dieselben bleiben, wie bei gleichen Kupfermengen für die gewöhnlichen Silberproben (pag. 320). Enthält die Legierung in 1000 Theilen weniger als 200 Theile Platin und 200 Theile Kupfer, so genügt das 8—10fache ihres Gewichts Blei; sind 500 Theile und mehr Kupfer und weniger als 200 Theile Platin vorhanden, so müssen 14—16 Bleischweren (d. h. 14—16000 Theile) genommen werden. Steigt aber der Platingehalt über 200 Theile, so müssen ohne Rücksicht auf den Kupfergehalt 30 Bleischweren genommen werden und muss ausserdem das erhaltene Korn noch zum zweiten Male mit dem 2—4fachen seines Gewichts Blei sehr heiss abgetrieben werden. Die angegebenen Bleiverhältnisse sind auf die höchste Hitze eines Muffelofens berechnet, in dessen Hintergrunde bei diesen Proben die Capellen stehen müssen. Bei allen platinhaltigen Verbindungen wird durch die grossen Bleimengen und besonders durch die höhere Hitze die Bestimmung des Silbergehalts bis auf die letzten Tausendtheile unsicher. Man stellt wegen der Strengflüssigkeit des Platins die Proben gewöhnlich nur mit der ganzen oder halben Mark des Probiergewichts für die Goldproben an.

Hauptprüfung.

Nachdem durch die Vorprüfung der Bestand annähernd ermittelt ist, wird von Neuem von der Legierung behufs der genauen Probe abgewogen und nun beim Zusammenschmelzen und Abtreiben das obige günstigste Verhältnis entweder durch einen Zusatz von reinem Silber oder von reinem Platin hergestellt. Statt des Platins kann man auch reines Gold zusetzen, und dieses ist noch zweckmässiger, weil dann das Ausplatten leichter geht und das Abtreiben auch nicht so hohe Hitze nöthig macht. Das Gold bleibt dann beim Platin zurück. Hat man viel Gold zusetzen müssen, so kann man das Verhältnis des Silbers gegen das Platin-Gold etwas schwächer nehmen, doch nicht unter $1\frac{1}{2}$ Theile. (Vergl. noch das weiter unten bei Platin mit Gold und Silber Nachfolgende.) Das Metallkorn, welches völlig bleifrei abgetrieben sein muss, weil sich sonst unlösliches schwefelsaures Bleioxyd bilden würde, wird nun, wie bei den Goldproben, unter mehreren Ausglühungen ausgeplattet und mit reiner Schwefelsäure von 1,85 specif. Gew. 10—12 Minuten lang

gekocht, dann mit Schwefelsäure etwas abgewaschen und darauf nochmals mit neuer Schwefelsäure 7—8 Minuten lang das Kochen wiederholt, dann zuerst mit Schwefelsäure und zuletzt mit Wasser vollständig ausgesüsst, das Platin durch Umkehren des Kolbens in einen kleinen Tiegel gebracht, getrocknet, geglüht und verwogen. War Platin oder Gold zugesetzt, so wird dieses vor der Gehaltsangabe von dem gefundenen Gewichte abgezogen.

B. Platin mit Gold oder mit Gold und Kupfer.

Geringer Platingehalt.

Ist der Platingehalt gering, so kann er wohl bei der gewöhnlichen Probe auf Gold übersehen werden, weil sich dann das Platin zugleich mit dem Silber vollständig in der Salpetersäure auflöst und auf eine richtige Goldbestimmung gar keinen Einfluss äussert. In diesem Falle kann man den Platingehalt in der salpetersauren Lösung auf zweifache Weise entdecken und bestimmen. Man zersetzt dieselbe nämlich entweder mit Kochsalz, filtriert das Chlorsilber ab und süsst es aus, dampft die zurückbleibende Lösung nebst den Aussüsswassern nach Zusatz von Salmiak zur Trockne ab, wäscht die trockene Masse mit Weingeist aus und zersetzt den gewonnenen Platinsalmiak durch Glühen; oder man dampft die salpetersaure Silber-Platinlösung sogleich zur Trockne, mengt das trockene Pulver mit Borax und schmilzt es bei langsam steigender Hitze ein. Darauf behandelt man das gewonnene Silber-Platinkorn mit Schwefelsäure weiter.

Grösserer Platingehalt.

Wenn der Platingehalt gegen das Gold mehr als 3—4 Procent beträgt, so wird derselbe durch mehrere Merkmale, die während des Verlaufs der Goldprobe erscheinen, sicher angezeigt.

1. Beim Abtreiben ist ein höherer Feuergrad, als sonst bei den Proben auf Gold erforderlich, damit die Proben fliessen und eine runde Form annehmen.

2. Die Probe gibt keinen Blick.

3. Die Oberfläche des Kornes ist krystallinisch oder rauh, bei grösseren Mengen platt oder ausgebreitet formlos, ferner ist es matt und von mehr oder weniger grauweisser Farbe.

4. Die Salpetersäure zeigt sich häufig gefärbt (vergleiche pag. 385).

5. Das erhaltene Goldröllchen ist nicht rein goldgelb, sondern blassgelb bis gelbgrau.

Nachdem man das Vorhandensein einer grösseren Platinmenge erkannt hat, so muss, wenn, wie meistens der Fall sein wird, auch Kupfer vorhanden ist, zunächst eine vorläufige Probe gemacht werden, um durch Cupellation den Gesammtgehalt der Legierung an Gold und Platin zu erfahren. Sodann werden zwei Proben angestellt, die eine, um genau den Gesammtgehalt an Gold und Platin zu ermitteln, die andere bei Zusatz von Inquartationssilber zur Bestimmung des Goldgehalts. Die Gewichtsdifferenz des Resultats dieser beiden Proben zeigt die Grösse des Platingehalts an. Für die Proben ist zu bemerken, dass man zum Abtreiben etwas mehr Blei zusetzen muss, als wenn kein Platin zugegen ist (vid. pag. 387). Die Menge des Inquartationssilbers wird so bestimmt, dass sie das $2\frac{1}{2}$—3fache des Platin-Goldes beträgt, um das Gold in einem zusammenhängenden Röllchen zu erhalten. Aus diesem Grunde setzt man auch wohl eine genau gewogene Menge reines Gold zu, wenn das Platin mehr als $\frac{1}{3}$ des Goldgehalts beträgt. Das inquartierte und abgetriebene Metallkorn wird ausgeblecht und genau wie eine Goldprobe (pag. 362) behandelt, wobei sich das Platin in der Salpetersäure auflöst. Für das Abtreiben ist zu bemerken, dass man die Capelle kurz vor dem Blicken etwas rütteln muss, damit sie erstarrt, sobald die letzten Bleitheilchen in die Capelle gezogen sind. Man erzielt dadurch eine recht gleichförmige Legierung und vermeidet, dass die Röllchen nicht vielleicht in einigen Theilen mehr Platin enthalten, als in den übrigen. Da die Trennung des Platins vom Golde durch Salpetersäure jedoch nicht sogleich, und zwar um so weniger vollständig erfolgt, je mehr Platin zugegen ist, so darf man das gewonnene Gold nicht sogleich als platinfrei annehmen und berechnen. Es muss von neuem mit dem $2\frac{1}{2}$—3fachen seines Gewichts goldfreien Silbers inquartiert, mit der erforderlichen Bleimenge abgetrieben und der weiteren Behandlung mit Salpetersäure &c. unterworfen werden. Hat es hierbei nichts an Gewicht verloren, so war das Gold rein; hat noch Gewichtsabgang, durch aufgelöstes Platin veranlasst, stattgefunden, so muss die Quartierung mit Silber

und das ganze Probierverfahren so oft wiederholt werden, bis zwei aufeinanderfolgende Arbeiten genau dasselbe Gewicht geben (welches bei einer grossen Platinmenge nach höchstens der 5ten Quartation der Fall sein wird), da man nur hierdurch die Überzeugung gewinnt, dass alles Platin aufgelöst ist.

Anderweitige Scheidungsmethoden sind pag. 383 erwähnt.

C. Platin mit Gold, Silber und Kupfer.

Probierverfahren.

Das Vorhandensein des Platins wird in diesen Legierungen durch die bereits (p. 385) angegebenen Kennzeichen erkannt. Behufs der dokimastischen Untersuchungen müssen 3 Proben vorgenommen werden; bei der ersten bestimmt man den Kupfergehalt durch die Cupellation, bei der zweiten wird das Silber mittelst Schwefelsäure vom Platin weggelöst und bei der dritten wird das Platin gemeinschaftlich mit dem Silber durch Auflösung in Salpetersäure vom Golde abgetrennt.

Bei der Trennung des Silbers vom Golde und Platin mittelst reiner kochender concentrierter Schwefelsäure darf das Verhältnis von 2 Silber zu 1 Platin-Gold, wie es für die Trennung des Silbers vom Platin allein angegeben wurde, nicht angewendet werden, weil sich sont kleine Mengen von Platin mit in der Schwefelsäure auflösen. Nach Versuchen hierüber von Chaudet und Haindl ist festgestellt, dass, um dieses Mitauflösen von Platin zu verhüten, Nachstehendes erforderlich ist:

a. ist die Menge des Goldes der des Platins gleich oder noch grösser, so darf das Silber nicht mehr als $1^1/_4$ vom Gewicht des Goldes und Platins zusammen betragen;

b. ist weniger Gold als Platin in der Legierung enthalten, auch nur der zehnte Theil desselben, so ist $1^1/_2$ Silber gegen 1 Platingold nöthig.

c. Bei einem geringeren Goldgehalte als $^1/_{10}$ des Platins löst sich kein Platin mehr auf und es tritt wieder das Verhältnis von 2 : 1, wie bei der Scheidung des Silbers vom Platin ein. Eins dieser Verhältnisse muss nun vor der Behandlung mit Schwefelsäure hergestellt sein, wenn es nicht schon in der Legierung enthalten ist, und zwar je nach Erfordern durch einen verhältnismässigen Zusatz von reinem Silber oder reinem Golde,

mit dem die Legierung zusammengeschmolzen und abgetrieben wird. Im Übrigen verfährt man bei der Trennung des Silbers vom Platin-Golde ganz so, wie es für die Trennung des Silbers vom Platin pag. 385 angegeben worden. Bei der Probe, durch welche Platin und Silber gemeinschaftlich in Salpetersäure vom Golde weggelöst werden, muss das obige Verhältnis von $2\frac{1}{2}$—3 Theilen Silber gegen 1 Theil Platin-Gold beobachtet werden und verfährt man dabei ganz so, wie für die Trennung des Platins vom Golde pag. 388 angegeben wurde. Ein höheres Verhältnis des Silbers würde kein zusammenhängendes Goldröllchen gewinnen lassen. Ist daher das Silber bereits in einem höheren Verhältnisse in der Legierung enthalten, so setzt man am besten eine entsprechende und genau gewogene Goldmenge hinzu und zieht solche vom zuletzt gefundenen Goldgehalte wieder ab.

In Bezug auf die zum Abtreiben erforderlichen Bleimengen ist zu bemerken, dass man solche, je nachdem Silber oder Gold vorherrscht, nach den für die Silber- oder für die Goldproben (pag. 320 und 387) angegebenen Verhältnissen wählt, aber stets etwas mehr anwenden muss, als wenn kein Platin vorhanden wäre. Ausserdem muss man, wenn viel Platin vorhanden ist, das beim Abtreiben erhaltene Korn noch einmal mit etwa dem 4fachen seines Gewichts Blei im heissesten Theile der äusserst scharf geheizten Muffel abtreiben, um alles Kupfer zu entfernen.

Aus diesen zu beobachtenden Verhältnissen erhellet, dass wenn eine Legierung von unbekannten Gehalten zur Probierung vorliegt, man erst vorläufige Proben anstellen muss, um durch solche die Gehalte annähernd zu erfahren und danach für die genauen Proben die Beschickungen regelrecht anfertigen zu können. Diese vorläufigen Proben müssen bestehen:

Vorläufige Proben.

1. in einem Abtreiben mit einer sehr reichlichen Bleimenge, um durch den Verlust annähernd den Kupfergehalt zu bestimmen;

2. in einer Behandlung der Probe mit Schwefelsäure, nachdem man sie mit etwa 2 Theilen Silber zusammengeschmolzen und abgetrieben hat. Man erfährt hierdurch den ungefähren Gehalt an Silber und die ungefähre Summe des Gehalts an Platin und Gold;

3. in einer Behandlung der Probe mit Salpetersäure, nachdem man sie mit 3 Gewichtsmengen Silber inquartiert und abgetrieben hat, um dadurch den ungefähren Goldgehalt zu ermitteln und dann durch Differenz den des Platins.

Nach Beendigung dieser vorläufigen Proben kann man die genaue dokimastische Untersuchung vornehmen, da man nun im Stande ist, die nöthigen Bleimengen für das Abtreiben richtig zu wählen und auch sowohl für die Behandlung mit Schwefelsäure, als auch für die mit Salpetersäure die erforderlichen richtigen Verhältnisse genau herzustellen. Man muss für jede dieser 3 Proben besondere Quantitäten der Legierung abwiegen, um allen Verlusten möglichst vorzubeugen und darf nicht etwa die Probe zur Bestimmung des Kupfergehalts auch noch zur Behandlung mit Schwefelsäure oder Salpetersäure benutzen.

Es ist bereits angeführt, dass alle dokimastischen Untersuchungen dieser platinhaltigen Legierungen noch nicht völlig überwundene Schwierigkeiten darbieten; man muss daher, wenn es in einem besondern Falle von Wichtigkeit ist, alle Gehalte bis auf die letzten Tausendtheile genau anzugeben, das Resultat der Probe dadurch controlieren, dass man einige der Legierung entsprechende Synthesen aus den einzelnen reinen Metallen zusammenwiegt und diese zur Controle und Berichtigung dieselben Verfahrungsarten durchmachen lässt, denen man die Legierung unterwirft.

D. Platin mit Gold, Silber, Kupfer, Iridium, Rhodium und Palladium.

Scheidungsmethode.

Kommen ausser dem Platin in Legierungen dieser Art noch Iridium und Rhodium vor, so reichen die angegebenen Verfahrungsarten nicht aus, da diese Metalle beim Golde zurückbleiben würden. Beide Metalle sind für sich unlöslich in allen Säuren und wird nur etwas von ihnen in Königswasser aufgelöst, wenn sie mit einer grossen Menge Platin legiert waren. Rhodium soll sich nach del Rio in Königswasser auflösen, wenn es mit einer grossen Menge Gold legiert war. Kandelhardt beobachtete diese Metalle in Russischen Dukaten, welche sie in kleinen Blättchen und Körnern enthielten; er gibt als Kennzeichen

ihres Vorhandenseins die mit Hülfe eines Vergrösserungsglases erkennbaren schwarzen Flecke auf der Oberfläche der abgetriebenen Körner und der Goldröllchen an, die sogar bisweilen aufgeplatzt erscheint und ein schwarzes Pulver unter der Aufplatzung erblicken lässt. Man kann Legierungen dieser Art auf die Weise untersuchen, dass man sie mit Königswasser völlig zersetzt; das Silber bleibt als Chlorsilber neben fast allem Iridium und Rhodium zurück. Der Rückstand wird mit Ätzammoniak behandelt, welches nur das Chlorsilber auflöst; diese Lösung kann zur Trockne gedampft und weiter zur Silberbestimmung behandelt werden. Die Auflösung in Königswasser wird nebst den Aussüsswassern vom Rückstande mit Salmiaklösung versetzt und sehr stark eingeengt, der gebildete Platinsalmiak abfiltriert und vollständig mit Alkohol von 0,84 specif. Gewichte ausgesüsst; dieser löst das Gold und das Kupfer weg. Die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung wird mit reinem, frisch bereitetem oder doch oxydfreiem Eisenvitriol versetzt, wodurch das Gold metallisch abgefällt wird. Aus der zuletzt übrig gebliebenen Flüssigkeit kann nun das Kupfer durch Eisen metallisch niedergeschlagen werden.

Palladium hat wenigstens auf die Bestimmung des Goldgehalts keinen nachtheiligen Einfluss.

Siebenter Abschnitt.

Proben auf Quecksilber.

§. 82. Allgemeines.

Erze.

Ausser den Producten der Amalgamation kommen zur dokimastischen Untersuchung hauptsächlich: Gediegen Quecksilber, zuweilen mit etwas Silber; Amalgam = $Ag\,Hg^2$ mit 34,8 Silber und 65,2 Quecksilber und $Ag\,Hg^3$ mit 26,2 Silber und 73,8 Quecksilber; Zinnober = $Hg\,S$ mit 86,2 Quecksilber

und dessen Gemenge mit Kohle und erdigen Theilen als Quecksilberlebererz; quecksilberhaltige Fahlerze (p. 193).

Theorie der Proben.

Die Bestimmung des Quecksilbergehaltes kann auf trockenem und auf theilweise oder ganz nassem Wege geschehen.

Alle Proben, den Quecksilbergehalt auf trockenem Wege zu bestimmen, gründen sich darauf, dass man das entweder schon freie oder bei der Untersuchung aus seiner Verbindung sich frei ausscheidende Quecksilber abdestillieren, condensieren und auffangen kann.

Das gewonnene Quecksilber ist zwar nie chemisch rein, aber die Verunreinigungen sind bei richtig geleiteter Operation so gering, dass sie für die dokimastische Probe vernachlässigt werden können.

Bei weitem der grösste Theil des Quecksilbers, welches der Hüttenmann erzeugt, wird aus Erzen gewonnen, welche dasselbe als Zinnober enthalten; nur ein kleiner Theil findet sich gediegen, noch seltener legiert. Andere natürliche Verbindungen des Quecksilbers, welche den Hüttenmann interessieren könnten, sind selten; sie würden in Bezug auf eine etwa mit ihnen vorzunehmende Probe im Allgemeinen der Probiermethode für Zinnober folgen.

Erstes Kapitel.

Quecksilberproben auf trockenem Wege.

§. 83. Proben für geschwefelte oder chlorierte Quecksilberverbindungen.

Beschickung.

1. Reichere Zinnobererze. Da die geschwefelten Quecksilberverbindungen durch kohlensaure fixe Alkalien oder Ätzalkalien bei angehender Rothgluth zersetzt werden, so ist es am zweckmässigsten, das zu untersuchende Erz (8—100 Loth Civilgewicht) mit etwa $1/_2$, oder dem gleichen Gewichte, oder noch etwas mehr Soda, Pottasche, schwarzem Fluss &c. genau

vermengt der Destillation zu unterwerfen. Die Zersetzung erfolgt dann schon in einer mässig starken Rothgluth, bei welcher sich Zinnober noch nicht unzersetzt sublimiert. Quecksilberchlorür und Chlorid, auch Bromür und Bromid, werden jedoch theilweise auf diese Art unzersetzt verflüchtigt, wenn man die für diesen Fall nöthige Vorsicht unterlassen hat, das Erz mit Soda &c. auf das Innigste zu vermengen, indem man beide mit Wasser vorher genau zusammenreibt und wieder trocknet. Sollte man daher z. B. in dem zu untersuchenden Erze Quecksilberhornerz vermuthen, so hat man hierauf Rücksicht zu nehmen.

Statt der Alkalien kann das Erz auch, jedoch weniger gut, mit 25—50 Proc. Eisenfeile, oder ½ bis gleichem Gewicht kohlensaurer Kalkerde, oder Ätzkalk vermengt werden; in letzterem Falle setzt man der leichteren Reduction wegen 10—15 Proc. Kohlenstaub zu. In beiden Fällen wird eine Zersetzung bewirkt, jedoch nur bei höherer Temperatur, in starker Rothglühhitze bis angehender Weissgluth, wobei sich leicht Zinnober unzersetzt mit verflüchtigt. Dies geschieht nicht bei Anwendung eines Gemenges von Ätznatron und Ätzkalk, welches nicht, wie die Alkalien allein, schmilzt.

Kohle allein zersetzt schon das Schwefelquecksilber, indem sich Schwefelkohlenstoff erzeugt. Zu einer Probiermethode ist aber diese Zersetzung deshalb unbrauchbar, weil sie erst in einer Temperatur beginnt, bei der sich ein grosser Theil Zinnober unzersetzt verflüchtigt.

Bei Anwendung von Eisenfeile bildet sich ganz einfach metallisches Quecksilber und Schwefeleisen.

Bei Anwendung von fixen Alkalien und alkalischen Erden erzeugt sich durch den Sauerstoff derselben mit einem Theile des Schwefels im Zinnober Schwefelsäure und das frei gewordene Alkali- oder Erdenmetall nimmt einen andern Theil Schwefel des Zinnobers an sich. Es bildet sich also bei Anwendung von Pottasche z. B., unter Entwickelung von Kohlensäure, schwefelsaures Kali und Schwefelkalium und, war Kohle genug gleichzeitig vorhanden, aus dem schwefelsauren Kali wieder Schwefelkalium.

Destillation.

Die Destillation geschieht gewöhnlich aus thönernen

Retorten oder **Röhren**, welche nöthigenfalls vorher mit einem Glasflusse überzogen sind. Wendet man alkalische Zusätze, und zwar in etwas reichlicher Menge an, so kann man sehr zweckmässig auch **eiserne Retorten** benutzen, die man von aussen mit Thon beschlägt. Nach der Operation lässt sich der Inhalt in ihnen mit Wasser aufweichen. Die eisernen Retorten werden zwar etwas angegriffen, gewähren aber den Vortheil, dass sie für die Quecksilbergase vollkommen undurchdringlich sind. Man lässt sie zweckmässig so giessen, dass der Hals abgeschroben werden kann.

Nach dem Einfüllen des gemengten und beschickten Probierguts wird solches am besten noch mit einer Schicht des Zusatzes überdeckt und der Hals der Retorte oder der leere Theil der Röhre sorgsam von allem etwa Anhaftenden gereinigt.

Man nimmt zu den Proben gern eine etwas grössere Quantität, 8—100 Loth Civilgewicht, und zwar bei den ärmsten Quecksilbererzen gern die grösste Gewichtsmenge.

Der bei der Destillation sich entwickelnden fremden Gasarten wegen darf die **Vorlage** nicht luftdicht mit der Retorte oder Röhre verbunden werden. Um dagegen die Quecksilberdämpfe schnell und vollständig zu condensieren, umwickelt man das Ende des Retortenhalses mit einem feucht zu haltenden, sehr breiten Papier- oder Leinwandstreifen und lässt die dadurch gebildete röhrenartige Verlängerung in das Wasser tauchen, mit dem stets die Vorlage bei den Quecksilberproben zum Theil angefüllt sein muss. Den Retortenhals selbst bis in das Wasser gehen zu lassen, ist deshalb nicht thunlich, weil dann bei einem Abnehmen der Temperatur der Retorte das Wasser in solcher in die Höhe steigen könnte. Als Vorlage kann ein beliebiges Gefäss dienen, etwa ein Becherglas, Zuckerglas oder dergleichen. Man wendet auch wohl leinene nasse Säcke, welche um das Ende der Röhre oder des Retortenhalzes gebunden sind und in Wasser eintauchen, als Vorlage an. Das Wasser in der Vorlage muss kalt erhalten werden. Sehr zweckmässig ist auch das **Liebig**'sche Kühlrohr (Taf. IV. Fig. 88) anzuwenden.

Die Destillation kann bei langsam steigender Hitze in jedem passenden Ofen vorgenommen werden, wenn er die erforderliche

Hitze erzeugt und sich solche leicht in ihm regulieren lässt. Nimmt man die Destillation in einer Retorte vor, so hat man dahin zu sehen, dass nicht blos Boden und Seitenwände, sondern auch der obere Theil genügend erwärmt werde. Die Höhe der zu gebenden Hitze richtet sich nach dem gewählten Zuschlage. Auf den Hüttenwerken, wo viele Quecksilberproben zu fertigen sind, hat man wohl einen besonderen kleinen Flammofen eingerichtet, welcher bis 26 Proben gleichzeitig anzustellen erlaubt. Ein solcher zu Idria gebräuchlicher Ofen [1]) ist pag. 43 beschrieben und durch die Fig. 38—40, Taf. III. dargestellt.

Die Destillation ist beendigt, wenn sich keine neuen Quecksilbertropfen mehr in der Vorlage bilden.

Das ausgeschiedene Quecksilber hat sich meist vollständig in der Vorlage angesammelt, doch können noch vereinzelte Tröpfchen im Halse der Retorte hängen. Man sucht dieselben durch leichtes Klopfen abfliessen zu lassen, doch muss man noch den Hals mit der Fahne einer Feder sehr sorgfältig auskehren, um jeden Rest zu sammeln. Sollte das gewonnene Quecksilber nicht sogleich volltsändig gut zusammenfliessen, so braucht man es nur mit Wasser einmal leicht aufkochen zu lassen.

Die letzen Reste des anhaftenden Wassers werden mit Löschpapier oder gebranntem Kalk weggenommen, oder durch Verdunstung bei 30—50° C. entfernt, worauf man das Quecksilber in einem leichten, tarierten Glasgefässe auf die Waage bringt.

Sehr sorgfältig hat man sich bei den Proben vor Verlust von Quecksilber durch Verzettelung oder aus ähnlichen Ursachen zu hüten. Bei nicht gehöriger Achtsamkeit sind kleine Verluste der Art am gewöhnlichsten die Veranlassung zu ungenauen und falschen Resultaten.

Grosse Irrthümer könnten daraus entspringen, wenn man Retorten und Röhren benutzte, welche Quecksilberdämpfe durchlassen.

Die Probe wird als gerathen angesehen, wenn bei Beobachtung der gegebenen Vorschriften die Resultate von Probe und Gegenprobe

---

[1]) Ann. d. min. 1. livr. de 1854, pag. 31. — Berg- und hüttenm. Ztg. 1854, Nr. 44.

nahe stimmen und sich in der Röhre oder im Halse der Retorte kein unzersetzter Zinnober angesetzt hat, welches letztere jedoch nur bei schlechter Vermengung des Erzes mit dem Reductionsmittel oder, war Kalk oder Eisenfeile angewandt, bei zu rapider Hitzeentwickelung der Fall sein kann.

Die angegebene Probiermethode hat wenigstens einen solchen Grad von Genauigkeit, dass sie sehr gut zur Controle des Hüttenbetriebes oder zur Werthbestimmung eines Erzes dienen kann. Die Erfahrung hat gezeigt, dass sie den Gehalt gewöhnlich um etwas niedriger angibt, als er in Wahrheit ist; doch sind die Quecksilberproben ebenso verlässig, als manche andere Metallproben, z. B. die Blei- oder Zinnprobe. Je mehr der Quecksilbergehalt sinkt, desto unzuverlässiger werden die Proben. Bei 1—5 Proc. Quecksilber entfernt sich der gefundene Gehalt von dem wirklichen schon bedeutend. Die Gehalte werden wohl bis auf ¼ Proc. ausgewogen, obgleich die Proben keineswegs mehr bis zu dieser Grenze verlässig sind. Die Probe mit Anwendung von ½ bis gleichen Theilen schwarzen Flusses möchte die vorzüglichste sein, weil man bei ihr der vollständigen Zersetzung des Erzes und zwar schon in mässig starker Rothgluth am meisten versichert sein kann.

Verfahren zu Idria. Man nimmt von jeder Post 8 Proben, jede zu 1 Probiercentner (¼ Pfund Civilgewicht), beschickt dieselben mit 2—3 Löffel gepulvertem Kalk und füllt die Proben in 8 eiserne Retorten eines Galeerenofens (pag. 397). An diese fügt man die Vorlagen, lutiert den Zwischenraum zwischen beiden sorgfältig und erhitzt. Da erfahrungsmässig die dem Feuerraum und dem Fuchse näher gelegenen Röhren ein geringeres Quecksilberausbringen geben, als die mittleren, so lässt man erstere unbesetzt. Sobald die leeren Röhren stark rothglühen, ist der Process beendigt. Man kühlt die Vorlagen nicht ab. Das erhaltene Quecksilber wird von jeder Probe gewogen und von den 8 Proben der Durchschnitt genommen. Der gefundene Quecksilbergehalt ist nur ein annähernder. Zur Bestimmung der Grösse des Verlustes an Quecksilber hat Glowacky [1]) Mischungen von

[1]) Huyot in Ann. d. min. 1. livr. de 1854, pag. 31. — Berg- und hüttenm. Ztg. 1854, Nr. 44, pag. 357.

metallischem Quecksilber und Schwefel gemacht und dieselben einer Destillation mit Kalk unterworfen. Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

Anzahl der Versuche	Von 100 Pfund, welche an Quecksilber enthielten Pfund	Erhielt man im günstigsten Falle Procent	Erhielt man im ungünstigsten Falle Procent
1	0,01—0,1	47	0
2	0,1—0,2	59	41
3	0,2—0,5	91	62
4	0,5— 6	93	86
5	6—24	98	95
6	24—48	98	96
7	48—86	97	95

Erze mit 1—4 Procent Quecksilber geben hiernach den Gehalt nur sehr entfernt an.

Berthier's Modification bei einem Gehalt an Arsen &c.

Es ist in dem Obigen vorausgesetzt, dass das zu untersuchende Erz, wie dieses in den allermeisten Fällen auch wirklich der Fall ist, nicht mit fremden flüchtigen Körpern gemengt ist, welche sich gleichzeitig mit dem metallischen Quecksilber entwickeln würden. Enthält aber das zu untersuchende Erz Arsen, Schwefelarsen oder dergl., so muss das Probierverfahren modificiert werden.

Berthier, dem ein Arsen, rothes Schwefelarsen &c. und Zinnober enthaltendes Erz von Huanca-Vélica in Peru zur Untersuchung vorkam, fand [1]) nach mehrfach abgeänderten vergeblichen Versuchen folgendes Verfahren zu dessen Untersuchung auf Quecksilber am geeignetsten.

Das Erz wurde mit dem 4—5fachen seines Gewichts Bleiglätte in einer Retorte erhitzt. Aus der Glätte, dem Schwefelarsen &c. bildet sich eine schmelzbare schlackenförmige Masse, während der Zinnober sich in schweflige Säure und metallisches Quecksilber zersetzt. Das Quecksilber verflüchtigt sich vollständig bei einer mässigen Hitze und sammelt sich im vordern Retortenhalse und in der Vorlage an. Die einzige Vorsicht, welche man

[1]) Ann d min, 3 ser, T. XIX, p 706. — Bergwerksfreund V, p. 127.

zum Gelingen der Probe beachten muss, besteht darin, die Thon- oder Glasretorte nur allmählig und nur mässig zu erhitzen, um zu verhindern, dass sie nicht durch die zerfressende Wirkung der Glätte durchlöchert wird, bevor die Operation zu Ende ist.

Probiermethode.

2. Sehr arme Zinnobererze. Wenn das Probiergut an Quecksilber äusserst arm ist, so wird das gewöhnliche Probierverfahren etwas unbequem und unsicher wegen der grossen Menge, welche man dann bei der Probe der Destillation unterwerfen muss. Für diesen Fall fand es Berthier [1]) angemessener, das Probiergut mit Königswasser zu digerieren, gut auszusüssen, sämmtliche Flüssigkeiten zur Trockne zu dampfen und sodann die eingetrocknete Masse, welche alles Quecksilber als Chlorid enthält, auf trockenem Wege weiter zu behandeln. Er fand, dass, wenn man Quecksilberchlorid (Ätzsublimat) mit Bleiglätte erhitzt, sich solches, ohne Veränderung zu erleiden, verflüchtigt. Wenn man neben der Bleiglätte noch Kohlenstaub zusetzt, oder wenn man statt derselben metallisches Blei, selbst in grossem Überschüsse, nimmt, so wird das Chlorid zu Chlorür reduciert, welches sich verflüchtigt, aber es erzeugt sich dabei nicht der kleinste Quecksilbertropfen. Das beste Reductionsmittel für das in der eingetrockneten Masse enthaltene Quecksilberchlorid ist schwarzer Fluss, von dem man eine dreifache Gewichtsmenge anwendet und zwar mit der pag. 395 angegebenen Vorsichtsmassregel, um die Sublimation unzersetzten Chlorids zu verhindern. Da die der Destillation zu unterwerfende Masse durch die Behandlung mit Königswasser und das nachfolgende Eindampfen sehr verringert ist und zu der Zersetzung jetzt keine hohe Hitze erforderlich wird, so kann man die Destillation in einer Glasretorte vornehmen. Wenn die Gangart bei dem armen Probiergute ein Kalkstein ist, so löst man allen Kalk vor der Behandlung mit Königswasser durch mässig starke Essigsäure weg.

Nach dieser Methode kann man noch die kleinsten Queck-

---

[1]) Ann. d. min., 4. sér., T. III., pag. 820. — Bergwerksfreund VII., pag. 430.

silberspuren in einem Erze oder Amalgamationsproducte nachweisen und ihrem Gewichte nach bestimmen.

§. 84. Proben für gediegen Quecksilber oder Amalgame.

Verfahren.

Gediegen Quecksilber oder Amalgam kann man ohne Zuschlag unmittelbar der Destillation unterwerfen. Da das Quecksilber bei 360° C. siedet und überdestilliert, so bedarf es in diesem Falle nur einer um etwas höheren Temperatur, die jedoch lange genug anhalten muss, um auch das Innere der Retorte genügend zu durchdringen.

Kommen künstiche Amalgame auf ihren abscheidbaren Quecksilbergehalt zur Untersuchung, so unterwirft man solche ebenfalls ohne weiteren Zusatz der Destillation. Von ihnen wird jedoch nur eine geringe Menge, einige Loth Civilgewicht und noch weniger, zur Probe eingewogen. Man kann bei diesen Amalgamen die Destillation in gläsernen Retorten vornehmen; zweckmässiger sind jedoch kleine eiserne Retorten, deren Hals abgeschroben werden kann.

Zweites Kapitel.

Quecksilberproben auf nassem Wege.

§. 85. Titrierproben.

Allgemeines.

Es sind Titriermethoden zur Bestimmung des Quecksilbers von Hempel [1]) und Liebig [2]) angegeben, welche aber keine allgemeine Anwendung zulassen. Hempels Methode erfordert die Mitwirkung des Lichtes; Liebigs Methode setzt die Abwesenheit gewisser Metalle voraus.

---

[1]) Mohr, Titrierbuch 1855, pag. 241.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXV., 289.

Achter Abschnitt.

Proben auf Antimon.

§. 86. Allgemeines.

Zweck der Proben.

Das Grauspiessglanzerz, $Sb_2 S_3$, mit 72,8 Antimon, ist das einzige Erz, welches der Hüttenmann entweder zur Absaigerung von Schwefelantimon oder seltener zur Darstellung von metallischem Antimon benutzt, da sowohl das reine Schwefelantimon (Antimonium crudum), als auch das metallische Antimon (Regulus antimonii) Handelswaare ist.

Die dokimastischen Antimonerzproben beschränken sich danach auf die Bestimmung des Gehalts der Erze an Schwefelantimon und an metallischem Antimon. Sie liefern Resultate, welche zwar zur Controle des Hüttenbetriebes oder zur Abschätzung des Werths eines Antimonerzes dienen können, aber bis auf mindestens einige Procente ungenau sind. So wissenswerth der Gehalt an Antimon in Silber-, Blei-, Kupfer- und anderen Erzen, so wie in manchen Hüttenproducten, z. B. Werkblei, Abstrich, Steinen, Schlacken &c., dem Hüttenmann auch häufig ist, so muss er doch auf eine Quantitätsbestimmung in diesen und ähnlichen Körpern durch eine hüttenmännische Probe verzichten, da solche bis jetzt nur durch die Analyse möglich ist.

§. 87. Proben auf Schwefelantimon.

Theorie.

1. Saigerprobe. Gewöhnlich kömmt das Grauspiessglanzerz mit sehr strengflüssigen Gangarten und erdigen Mineralien (Gneiss, Quarz, Thonschiefer, Talkschiefer, Kalk &c.) vor. Schwefelantimon ist schon bei mässiger Rothgluth schmelzbar und wird dabei, wenn keine Luft zutreten kann, nicht verändert. Bei Weissgluth lässt sich dasselbe unverändert sublimieren. Die Probe auf Schwefelantimon besteht nun, wie die Gewinnung desselben im Grossen, in einem Absaigern desselben aus den Lager- und Ganggesteinen, welche es eingewachsen oder eingesprengt enthalten.

Verfahren.

Man bedient sich zu dieser Arbeit zweier Töpfe oder

Schmelztiegel, von denen der eine, welcher das Erz aufnehmen soll, am Boden durchlöchert ist. Man muss eine grössere Menge des Probierguts, bis 100 Loth Civilgewicht, zu einer Probe benutzen, weil es nöthig ist, dass das Erz in Hassel- bis Wallnuss grossen Stücken verwendet wird und sich deshalb bei einer kleinen Menge keine richtige Durchschnittsprobe vom Erze nehmen lassen würde. Der durchlöcherte Tiegel oder Topf wird in einen zweiten so eingestellt, dass zwischen den beiden Böden derselben ein genügender Raum zur Aufnahme des abzusaigernden Schwefelantimons entsteht. Der obere Tiegel wird mit einem genau schliessenden Thondeckel versehen und die Fugen desselben, wie auch die Fugen zwischen beiden Tiegeln, gut mit Lehm oder Thon verstrichen. Nachdem man den unteren Tiegel in eine Vertiefung (etwa in die eines gewöhnlichen Feuerherdes) bis fast an seinen Rand eingelassen hat, wird er mit festgestampfter Asche oder Sand umgeben, so dass er durch diese kühl gehalten bleibt. Der obere Tiegel wird mit Holzkohlen umschüttet, welche man nach und nach anbrennen lässt. Eine mittlere Rothgluth ist hinreichend, damit das Schwefelantimon schmilzt, sich absaigert und im Untersatze ansammelt. Man hat darauf zu sehen, dass die Temperatur hoch genug wird (wenn gute Zugluft fehlt, kann man mit einem kleinen Handblasebalge etwas nachhelfen) und eine genügend lange Zeit anhält, weil sonst Schwefelantimon zurück bleibt. Ist die Temperatur zu hoch oder der Untersatz nicht tief genug in den Sand gestellt, so kann sich Schwefelantimon verflüchtigen. Wenn das Erz in zu kleinen Stücken angewandt wird, so schmilzt das Schwefelantimon zwar, aber es kann dann entweder gar nicht, oder nicht gehörig absaigern und backt mit den Gangarten zusammen. Sind die Fugen nicht gut verstrichen, so tritt theilweise Röstung ein und es wird mehr oder weniger antimonige Säure gebildet. Nach dem Erkalten werden die Tiegel auseinander genommen, das Schwefelantimon, da es spröde ist, sehr sorgfältig aus dem Untersatze ausgeschlagen und verwogen.

Wo eine hüttenmännische Anlage zum Absaigern des Schwefelantimons besteht, kann man für die dokimastische Probe eins der Aussaigergefässe mit dem Probiergute füllen, das Schwefelantimon

beim grossen Betriebe mit aussaigern und abgesondert verwiegen.

Verfahren. 2. Probe auf nassem Wege. Wenn die Gangarten, welche das Schwefelantimon enthalten, durch Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen werden, so kann man die Probe noch genauer und mit den für dokimastische Proben gewöhnlichen Gewichtsquantitäten anstellen. Das fein aufgeriebene Erz wird dann so lange mit Salzsäure digeriert, bis sich kein Geruch nach Schwefelwasserstoff mehr entwickelt, also alles Schwefelantimon zersetzt und aufgelöst ist. Die Lösung wird abfiltriert und der Rückstand mit stark durch Salzsäure oder Weinsteinsäure angesäuertem Wasser oder Weingeist, damit sich kein Algarothpulver bildet und dann ungelöst bleibt, gut ausgesüsst; hierauf trocknet und wiegt man den Rückstand. Der Gewichtsverlust gibt die Menge des Schwefelantimons an.

Da die Zusammensetzung des reinen Schwefelantimons genau bekannt ist und man weiss, dass dieses in 100 Theilen aus 27,23 Schwefel und 72,77 Antimon besteht, so kann man, sobald die obige Voraussetzung des Nichtangegriffenwerdens der das Schwefelantimon begleitenden Mineralien durch das Vorkommen erfüllt wird, auch die Probe auf metallisches Antimon nach dieser Methode sicherer anstellen, als nach den Methoden, welche jetzt für diese Proben angegeben werden sollen.

§. 88. Proben auf metallisches Antimon.

Allgemeines. Das metallische Antimon (Regulus antimonii[1]) wird entweder aus dem bereits durch Saigerung abgeschiedenen Schwefelantimon oder unmittelbar aus den Erzen hüttenmännisch gewonnen. Ein reines Schwefelantimon der dokimastischen Prüfung zu unterwerfen, ist überflüssig, da dessen Zusammensetzung bekannt ist. Bei der hüttenmännischen Zugutemachung pflegt jedoch aus ihm

[1]) Das Antimon spielte bei den Alchymisten eine Hauptrolle, seine Dämpfe machen das geschmeidige Gold spröde &c. Deshalb schrieb man ihm eine königliche Abstammung zu und nannte es einen kleinen König, regulus. Dann gieng dieser Ausdruck auch auf andere Metalle &c. über.

nicht über 44—55 Procent metallisches Antimon ausgebracht zu werden.

Sollen Schwefelantimon enthaltende Erze auf den Gehalt an metallischem Antimon untersucht werden und werden die beibrechenden Mineralien durch Salzsäure angegriffen, so dass man die oben angegebene Methode nicht benutzen kann, so sind für diesen Fall zwei Methoden bekannt; nach der ersten werden die Erze vor der Beschickung abgeröstet, bei der zweiten wird die Probe ungeröstet beschickt.

Verfahren.

1. Röstreductionsprobe. Durch die Röstung wird entweichende schweflige Säure und antimonige Säure gebildet. Die Röstung erfordert viel Sorgfalt und Geduld, um einen Verlust durch Verflüchtigung zu vermeiden und ein Weichwerden oder Schmelzen der Probe zu verhüten. Die Hitze darf, besonders anfänglich, die braune Rothgluth kaum erreichen. Man kann die Röstpost (mit einem thönernen Pfeifenstiele oder Glasstabe) fortwährend umrühren. Kohlenstaub darf bei der Röstung nicht zugesetzt werden. Es ist für das Gerathen der Probe unerlässlich, dass aller Schwefel entfernt wird, da alles zurückbleibende Schwefelantimon bei der nachfolgenden Schmelzung entweder gar nicht oder nur unvollständig zerlegt wird; man darf daher die Röstung erst dann als beendigt ansehen, wenn sich in etwas stärkerer Hitze keine schweflige Säure mehr entwickelt und alles Schwefelantimon in ein lockeres, weiss- oder gelblichgraues Pulver verwandelt ist. Dieses enthält nie Schwefelsäure. Die antimonige Säure wird leicht durch Kohle reduciert. Man kann diese Reduction entweder

a. ganz nach Art wie bei einem Bleioxyd enthaltenden Probiergute in mässiger Hitze vornehmen, indem man das geröstete Antimonerz mit 1—3 Gewichtsmengen schwarzen Flusses oder einem diesem gleichwirkenden Gemenge von Pottasche und Mehl und starker Kochsalz- oder Pottaschendecke im Thontiegel schmilzt, auch kann man dabei noch bis 25 Procent Boraxglas zusetzen, oder man wendet

b. gar kein Flussmittel an, füllt die abgeröstete Probe in einen Kohlentiegel, feuchtet sie mit Öl an, versieht den Tiegel zunächst mit einem Kohlendeckel, dann mit einem Thondeckel,

lutiert ihn und setzt ihn eine Stunde lang einer schnell erzeugten Weissgluth aus. Diese letzte Art der Reduction ist als dokimastische Methode wenig zu empfehlen, sie ist dem Verfahren im Grossen nachgebildet, wird mit Quantitäten bis 25 Loth Civilgewicht angestellt und kann nur zur Controle des hüttenmännischen Verfahrens dienen.

Bei der ersten Art der Reduction lässt es sich nicht völlig vermeiden, dass etwas Antimonoxyd in den Schlacken zurückbleibt. Da sich bei beiden Reductionsmethoden eine Verflüchtigung des Antimons nicht ganz verhüten lässt, ausserdem bei der Röstung sich stets etwas oxydiertes Antimon verflüchtigt, so wird bei beiden Reductionsmethoden kaum über 64—65 Procent metallisches Antimon aus 100 Schwefelantimon ausgebracht.

Theorie.

2. **Niederschlagsprobe.** Kohlensaure Alkalien vermögen beim Schmelzen das Schwefelantimon nicht vollständig zu zerlegen; es bildet sich Schwefelalkali, welches mit noch unzersetztem Schwefelantimon zu einem Schwefelsalze ($NaS + Sb_2 S_3$, oder $KS + Sb_2 S_3$) zusammentritt, und eine Verbindung von Antimonoxyd mit dem Alkali. Setzt man dem Alkali Kohle zu oder wendet man schwarzen Fluss an, so scheidet sich zwar metallisches Antimon ab, aber die Schlacken halten neben dem Schwefelalkali Schwefelantimon zurück. Durch metallisches Eisen wird dem Schwefelantimon leicht der Schwefel entzogen und metallisches Antimon abgeschieden. Wird jedoch kein alkalisches Flussmittel zugesetzt, so ist zu dieser Zersetzung eine so hohe Temperatur erforderlich, dass dabei eine starke Verflüchtigung von Antimon nicht zu vermeiden steht. Man wendet daher zu der dokimastischen Probe auf Antimon metallisches Eisen (kein Roheisen, da dieses nicht so gut und schnell die Zerlegung bewirkt) neben schwarzem Flusse oder einem gleichwirkenden Gemenge von Pottasche und Mehl an und behandelt die Probe beim Schmelzen ganz wie eine entsprechende Probe auf Blei, nur gibt man nicht ganz so starke Hitze und eine sehr starke Kochsalzdecke, um durch letztere noch die Verflüchtigung des Antimons zu verringern. Wenn man bei dieser Probe mehr Eisen zusetzt, als zur Bildung des ersten Schwefeleisens ($Fe S$) erforderlich ist, so erhält man von dem überschüssigen Eisen eine Legierung

Verfahren.

desselben mit dem Antimon. Dieses ist besonders dann der Fall, wenn man das Eisen im feinvertheilten Zustande, als Feilspähne &c. anwendet, weniger, wenn man es als zusammenhängendes Drahtstück benutzt, von dem ein Theil des Überschusses oft zurückbleiben wird. Um daher ein möglichst reines Antimon zu gewinnen, darf man bei der Probe nicht mehr als 42 Theile Eisen gegen 100 Theile Schwefelantimon zusetzen. Man kann das metallische Eisen durch eine entsprechende Menge Hammerschlag ersetzen. Von dem schwarzen Flusse kann man gleiches bis 3faches Gewicht des Probiergutes nehmen, auch wohl 25 Proc. desselben Boraxglas zuschlagen. Es ist gut, das Eisen in feinvertheiltem Zustande und frei von Rost anzuwenden, weil sich leicht etwas Antimon verflüchtigen kann, ehe ein zusammenhängendes Drahtstück durch und durch angegriffen wird. Bei einem zu hohen Zusatze von Eisenfeile lässt sich aus 100 Pfund reinen Schwefelantimons leicht ein stark eisenhaltiges Antimonkorn von 78—80 Pfund und mehr erzeugen, aber wenn man auch das obige richtige Verhältnis nicht übersteigt, so fällt das Antimon doch stets etwas eisenhaltig aus, die Verunreinigung ist dann aber so gering, dass sie vernachlässigt werden kann. Das Ausbringen aus 100 Schwefelantimon pflegt dann 66—68 Procent nicht zu übersteigen. Das ausgeschiedene Antimon enthält auch eine mehr oder weniger geringe Menge Kalium, welche aber für die dokimastische Probe unberücksichtigt bleiben kann. Der Antimonverlust bei dieser Methode rührt weniger von einem Rückhalte der Schlacken und des Schwefeleisens an unzersetztem Schwefelantimon her, als von einer bei dem Schmelzen nicht zu vermeidenden Verflüchtigung.

Wie unsicher überhaupt diese Proben auf metallisches Antimon sind, ergibt sich aus dem Gesagten von selbst.

Levol's Modification.

Die genaueste Methode zur Bestimmung des Antimongehaltes besteht nach Levol [1]) darin, 1 Centner Schwefelantimon mit 2 Centner wasserfreiem gelben Blutlaugensalz zu mengen und das Gemenge mit ½ Centner gepulvertem weissen Cyankalium bedeckt, der Kirschrothgluth in einem Thontiegel auszusetzen.

[1]) Berg- und hüttenm. Ztg. 1856, Nr. 38, pag. 320.

Bei den gewöhnlichen Methoden des Schmelzens mit Pottasche, schwarzem Fluss und auch mit Cyankalium wird ein Theil Schwefelantimon in der Schlacke zurückgehalten. Durch einen Zusatz von Eisen lässt sich dasselbe zwar grösstentheils zerlegen, allein der Antimonkönig fällt dann eisenhaltig aus. Die ausserordentliche Zertheilung, in welcher das Eisen im Blutlaugensalz den Sulphuriden dargeboten wird, in Verbindung mit dem Umstande, dass die Reduction bei nicht hoher Temperatur vollständig stattfindet, erklären hinreichend die grössere Ausbeute (bis 72 Procent) im Vergleich mit den gewöhnlichen Probiermethoden. Die Antimonkönige, obgleich sie auf die Magnetnadel nicht einwirken, enthalten doch stets eine gewisse Menge, bis 3 Procent Eisen.

Neunter Abschnitt.

Proben auf Wismuth.

§. 89. Allgemeines.

Wismutherze. Das Wismuth findet sich fast nur gediegen im Mineralreiche, seltener als Wismuthglanz, $Bi^2 S^3$ mit 81,5 Procent, und als Wismuthocher, $Bi^2 O^3$ mit 89,6 Procent Wismuth.

§. 90. Probierverfahren für gediegen Wismuth.

Verfahren. Für die Untersuchung eines Erzes, welches gediegenes Wismuth in grösserer Menge eingewachsen und eingesprengt enthält, kann man genau das Verfahren, wie für die Probe auf Schwefelantimon, durch Aussaigerung anwenden, da sich das Wismuth in dieser Beziehung dem Schwefelantimon ganz gleich verhält. Man nimmt zu dieser Aussaigerprobe ebenfalls bis 25 Loth Civilgewicht und etwa Nussgrosse Stücke und verfährt genau wie pag. 402 angegeben wurde. Da man bei der hüttenmännischen Gewinnung aus solchen Erzen auch eine Aussaigerung anwendet, so erhält man durch diese Probiermethode

eine Controle des Hüttenbetriebes oder ein Anhalten für die Werthabschätzung eines Erzes, welches für den Betrieb bestimmt ist. Die Methode kann eben so wenig wie die auf Schwefelantimon auf Genauigkeit Anspruch machen, da nicht zu vermeiden steht, dass kleine Metallkügelchen von Wismuth zwischen den Erzen hängen bleiben. Ihre Menge wird verhältnismässig um so grösser, je ärmer das Erz ist.

§. 91. Probierverfahren für Wismuthglanz und Wismuthocher, mit oder ohne gediegen Wismuth.

Verfahren.

Von einer richtig genommenen und fein aufgeriebenen Durchschnittsprobe wird ein Probiercentner abgewogen, mit dem 2—3fachen Gewichte schwarzen Flusses und 50—100 Procent Boraxglas gemengt und dann bei sehr starker Kochsalzdecke im Tiegel nach Art der Bleiproben geschmolzen. Man kann diese Proben auf Wismuth ganz wie die Proben auf Blei behandeln, nur darf man ihnen nicht ganz die für letztere erforderliche Hitze geben, da Wismuth leichter als Blei schmilzt und flüchtiger als dieses ist. Man sucht bei den Proben durch den starken Boraxzusatz eine leichtflüssige Schlacke zu erzeugen, um durch eine strengflüssige Schlacke nicht zu der Anwendung einer höheren oder länger anhaltenden Hitze gezwungen zu werden, als ohne starke Wismuthverflüchtigung hervorzurufen gegeben werden darf. Schwefelwismuth und Wismuthoxyd verhalten sich in Bezug auf die chemischen Vorgänge beim Probierverfahren dem Schwefelblei und Bleioxyde entsprechend.

Zinn, Blei und Kupfer im Wismuth.

Wenn das Probiergut ausser Wismuth noch fremde Metallverbindungen enthält, welche sich bei der anzuwendenden Temperatur durch den schwarzen Fluss reducieren und sich deren Metalle mit dem Wismuth legieren können, so enthält das gewonnene Metallkorn auch von diesen Metallen, zeigt nicht die physikalischen Eigenschaften des reinen Wismuths und muss einer weitern Untersuchung unterworfen werden. Solche Metalle sind namentlich Zinn, Kupfer und Blei. Hat man Grund, diese zu vermuthen, so behandelt man das ausgeschiedene Metallkorn

in der Wärme mit reiner Salpetersäure. Etwa erzeugtes Zinnoxyd wird abfiltriert, vollständig mit Weingeist ausgewässert, getrocknet und geglüht. Sein Gewicht dient zur Berechnung des im Wismuth vorhandenen metallischen Zinns. Aus der Lösung und dem Weingeist, welcher zum Aussüsen benutzt wurde, fällt man das Blei- und Wismuthoxyd gemeinschaftlich durch kohlensaures Ammoniak ab, welches man im Überschusse anwendet, damit das Kupfer in Lösung gehalten wird. Nachdem die ammoniakalische Lösung abfiltriert und durch Schwefelsäure etwas angesäuert ist, kann das Kupfer durch metallisches Eisen niedergeschlagen werden. Die gut ausgesüssten Blei- und Wismuthoxyde werden noch feucht in Essigsäure aufgelöst. In diese Auflösung legt man ein Stück reines Blei mit blanker metallischer Oberfläche so ein, dass es gegen den Zutritt der Luft völlig von der Flüssigkeit bedeckt wird. Das Gefäss wird verschlossen und einige Stunden lang hingestellt. Das Blei scheidet das Wismuth metallisch aus, welches niederfällt. Sobald die Ausscheidung ganz aufgehört hat, wird das auf dem Bleistreifen sitzende Wismuth abgespült und wiederholt mit gekochtem und wieder erkaltetem Wasser gewaschen; er wird nun rasch bei etwa 120° C. getrocknet und gewogen. Der Verlust, welcher sich zuletzt ergibt, zeigt den Bleigehalt an [1]).

Nach diesem Verfahren lässt sich z. B. wismuthhaltige Glätte, Testasche &c., auf ihren Wismuthgehalt untersuchen.

Zehnter Abschnitt.

Proben auf Zink.

§. 92. Allgemeines.

Zinkerze.

Von den Mineralien sind es Zinkspath ZnO, CO^2 mit 52 Procent, Kieselzinkspath 3 ZnO, $SiO^3 + 2\,HO$ mit

---

1) Ullgren in Berzelius' Jahresberichte, Bd. XX., Heft II. von Wöhler's Übersetzung.

52,5 Procent und auch 2 (3 ZnO, SiO^3) + 3 HO mit 53,7 Procent, Zinkblüthe (ZnO, CO^2 + HO) + 2 ZnO, HO mit 57,1 Procent, Willemit 3 ZnO, SiO^3 mit 58,1 Procent, Zinkblende ZnS mit 66,9 Procent und Rothzinkerz mit 70,5 Procent Zink, welche vorzugsweise zu den Zinkerzen gerechnet werden und mit mehr oder weniger fremden Körpern verbunden vorkommen. Die beiden ersten Mineralien, welche früher mit dem gemeinschaftlichen Namen Galmei bezeichnet wurden, sowie die Zinkblende, dienen fast ausschliesslich zur Gewinnung des Zinks, da die übrigen sich nur in ganz unbedeutender Menge finden.

Zinkhütten-producte.

Von Hüttenproducten können zunächst mehrere Zinkhüttenproducte, z. B. Rückstände aus den Muffeln, Ansätze in den Vorlagen und Schmelzkesseln, Schmelzasche, Rückstände von der Zink- und Messingbereitung mittelst Blende &c. zur Untersuchung kommen; dann auch noch Producte anderer Hütten, z. B. zinkische Ofenbrüche &c.

Die Ermittelung des Zinkgehaltes in Hüttenproducten kann auf trockenem und nassem Wege geschehen. Die trockenen Proben werden um so unzuverlässiger, je mehr fremde Beimengungen im Probiergute enthalten sind. Bei einem Zinkgehalt von nur einigen Procenten ist die trockene Probe nicht mehr anwendbar und man muss seine Zuflucht zum nassen Wege nehmen. Die beste Probe auf nassem Wege ist die am Altenberge gebräuchliche (§. 96, Nr. 2) von Schaffner.

Erstes Kapitel.

Proben auf trockenem Wege.

§. 93. Destillationsprobe.

Theorie.

Diese Probe gründet sich, wie die Gewinnung des Zinks im Grossen, auf die bei Rothgluth erfolgende Reduction des Zinkoxydes durch Kohlenoxydgas und auf die bei angehender Weissgluth eintretende Destillation des gebildeten Zinks. Die zur

Reduction und Sublimation erforderlichen Temperaturen liegen jedoch so nahe an einander, dass ein Ausschmelzen und Ansammeln des reducierten Zinks zu einem Metallkönige, etwa wie bei den Bleiproben, nicht möglich ist.

Verfahren für oxydische Erze &c.

Wenn das vorliegende getrocknete Probiergut den Zinkgehalt als Zinkoxyd enthält und frei von Kieselerde ist, so pflegt es zugleich Kohlensäure oder Wasser zu enthalten. Diese beiden Bestandtheile können dann vorher durch eine Calcination entfernt werden, damit sie im Verlaufe der Probe bei ihrem Entweichen nicht oxydierend auf sich sublimierendes Zink einwirken. Man nimmt diese Calcination in einem leicht bedeckten Tiegel unter der Muffel vor und hat sich bei ihr sehr zu hüten, dass keine Kohle mit dem Probiergute in Berührung kömmt, weil sonst unvermeidlich ein Theil des Zinkoxydes sich reducieren, wegrauchen und für die spätere Gewichtsbestimmung verloren gehen würde.

Diese vorgängige Calcination ist jedoch keinesweges ein wesentliches Erfordernis und kann ohne Nachtheil für das Endresultat der Probe unterbleiben; liegt es aber daran, möglichst viel Zink metallisch zu gewinnen, so ist sie ganz räthlich.

Man wiegt zu der Probe gern eine etwas grössere Quantität ab, 8—25 Loth (gewöhnlich 25 Loth) Civilgewicht, vermengt solche mit 15—20 Procent Kohlenpulver und füllt das Gemenge in eine gute thönerne Retorte oder in eine an einem Ende geschlossene Thonröhre. Das Gefäss wird so in einen sehr scharf ziehenden Windofen oder in eine Probieresse eingelegt, dass der Retortenhals oder das freie Röhrenende einige Zoll aus der Umfassungsmauer des Feuerraums hervorsteht. Wo viele Proben gefertigt werden müssen, könnte man sich eines ähnlichen Ofens bedienen, wie er pag. 43 (Taf. III. Fig. 38—40) beschrieben wurde. Der nicht zu enge Retortenhals oder das Röhrenende wird durch einen Korkstöpsel mit einem engeren, offenen, langen Glasrohre verbunden, durch welches die entstehenden Gasarten Abzug finden, während in dem durch die Luft sich abkühlenden Retortenhalse oder Röhrenende alles gebildete metallische Zink sich absetzt und kaum geringe Mengen desselben mit Oxyd gemengt durch den Gasstrom noch in das Rohr ge-

führt werden und sich hier niederschlagen. Auch lässt sich das abdestillierende Zink in einer Tute von Eisenblech auffangen, welche das hervorragende Röhrenende umgibt.

Das Rohr oder die Retorte wird bei allmählig steigender Hitze 1—2 Stunden lang in Weissgluth erhalten. Während der Operation hat man darauf zu achten, dass das sich absetzende metallische Zink nicht den Retortenhals verstopft und den Gasen stets freier Abzug bleibt. Fürchtet man eine eintretende Verstopfung, so kann man durch das Glasrohr hindurch mit einem Eisendrahte die Öffnung im Retortenhalse etwas lüften, muss aber dabei sorgfältig vermeiden, Zink in den Bauch der Retorte zu stossen.

Die entweichenden Gase bestehen einem sehr grossen Theile nach aus Kohlensäure. Indem sie aber zu ihrem Abzuge denselben Weg nehmen, wie das sich gasförmig entwickelnde metallische Zink, so wird die Kohlensäure durch das mit ihr in Berührung tretende metallische Zink, indem sie dieses in Oxyd verwandelt, zum Theil wieder in Kohlenoxydgas umgeändert. Daher kommt es, dass neben dem metallischen Zink sich ein bedeutender Theil Zinkoxyd im Retortenhalse ansetzt.

Die Oxydation des Zinks durch Kohlensäure geht nach dem Ergebnis dieserhalb von mir angestellter Versuche noch bei einer etwas niedrigeren Temperatur vor, als die Reduction des Zinkoxydes durch Kohlenoxydgas. Es ist also ein ganz durch die chemischen Eigenschaften des Zinks und der Kohlensäure hervorgerufener Umstand, dass sowohl bei der üblichen Zinkgewinnung im Grossen, als auch bei dieser dokimastischen Probe nicht der ganze Zinkgehalt des Erzes metallisch hervortreten kann. Das Zink wird um so mehr gegen die Oxydation durch Kohlensäure geschützt sein, je geringer dessen Oberfläche ist und je schneller dessen Abkühlung erfolgt, und besonders wird aus ersterem Grunde gewöhnlich beim grossen Betriebe mehr metallisches Zink gewonnen, als bei der dokimastischen Probe. Auch liegt hierin der Grund, weshalb man zur Probe gern grössere Gewichtsmengen verwendet.

Nach Beendigung der Destillation wird die Retorte umgelegt und vorsichtig zerschlagen, um zu verhüten, dass sich etwa

locker an die Kuppel der Retorte angesetztes Sublimat ablöse und zwischen den Rückstand am Boden falle. Was sich als reines oxydfreies Zink weglösen lässt, wird verwogen; das Zink jedoch, welches als feiner Staub mit Zinkoxyd gemengt ist, sowie alles Zinkoxyd, welches sich abnehmen oder mit der Fahne einer Feder zusammenkehren lässt, wird vereinigt und nach dem Vorschlage Berthier's in einem Glaskolben in der Wärme in reiner etwas verdünnter Salpetersäure aufgelöst. Eben so werden alle Stücke der Retorte und des Halses, an denen metallisches oder oxydiertes Zink noch anhaftet, gesammelt und ebenfalls in der Wärme mit Salpetersäure behandelt, bis alles Zink und Oxyd von ihnen weggelöst ist; auch das Glasrohr wird mit Salpetersäure ausgespült. Die filtrierte vereinigte salpetersaure Zinkoxydlösung wird nun in einer Abrauchschaale, so dass kein Verspritzen stattfinden kann, (im Wasserbade) völlig zur Trockne gedampft. Das salpetersaure Salz wird nach und nach in einen Thon- oder Porzellantiegel gebracht und dieses jedesmal nur bis zur Hälfte damit angefüllt; den Tiegel setzt man in der Muffel einer sehr langsam steigenden ganz dunklen Rothgluth aus. Unter starker Entwickelung von salpetriger Säure steigt die Masse im Tiegel auf und lässt weit weniger Volum einnehmendes reines Zinkoxyd zurück. Ist nun Alles in den Tiegel gebracht und zerlegt, so wird dieser zuletzt noch in starke Rothgluth versetzt. Aus dem Gewichte des erhaltenen Zinkoxydes wird die Menge des Zinks berechnet.

100 Zinkoxyd = 80,13 Zink.

Das Gewicht des bereits als Metall verwogenen Zinks diesem berechneten zuaddiert, zeigt den Gehalt des Probiergutes.

Verfahren für silicierte Erze &c.

Enthält das Probiergut das Zinkoxyd an Kieselerde gebunden, so geschieht die Untersuchung auf dieselbe Art, nur wird dann demselben etwa $3/4$ bis gleiches Gewicht Pottasche oder schwarzer Fluss ausser dem Kohlenstaube zugesetzt, um das Zinkoxyd für die Reduction aus der Verbindung mit Kieselerde frei zu machen, indem man ihr eine verwandtere alkalische Base bietet. Auch ist schon dann, wenn das Probiergut freie Kieselerde oder sehr kieselreiche Gangarten eingemengt enthält, ein Zusatz von $1/4$—$1/2$ Gewicht Pottasche oder calcinierter Soda zu empfehlen.

Verfahren für geschwefelte Erze &c.

Wenn das Probiergut Blende oder sonst Schwefelzink enthält, so kann die Untersuchung auf dieselbe Art geschehen; nur müsste man den Zuschlag von schwarzem Fluss oder Pottasche bis auf das 3—4fache Gewicht des Erzes erhöhen. Kali und Schwefelzink tauschen dann beim Processe ihren Sauerstoff und Schwefelgehalt gegen einander aus und das gebildete Zinkoxyd wird durch die vorhandene Kohle (oder vielmehr durch das Kohlenoxydgas, welches sich aus der Kohle mit der in der Retorte befindlichen Luft bildet) reduciert. Eine so grosse Menge Alkali würde aber sehr leicht die Retorte vor Beendigung der Operation durchfressen; man setzt daher besser nur bis gleiches Gewicht schwarzen Fluss zu und ergänzt den übrigen Theil desselben durch 30—50 Procent Eisenfeilspähne, welche das Schwefelzink direct zersetzen und Zink frei machen.

Man kann auch ein Schwefelzink haltendes Probiergut bei Vermeidung jedes Kohlenzusatzes unter der Muffel in feingeriebenem Zustande abrösten. Bei diesem Rösten vermeidet man anfänglich eine zu hohe Temperatur, um ein Zerknistern zu verhüten, steigert sie aber sehr stark gegen das Ende, um allen Schwefel und etwa gebildete Schwefelsäure zu entfernen, was indes nicht ohne Schwierigkeit und nur bei anhaltender hoher Temperatur zu erreichen ist. Dadurch wird der ganze Zinkgehalt in Oxyd verwandelt und die Probe kann dann ohne, oder bei sehr geringem Zusatze von schwarzem Flusse ausgeführt werden.

Kommt es nicht darauf an, den gesammten Zinkgehalt, sondern nur die Beschaffenheit des ausbringbaren Zinks kennen zu lernen, so wird der bei der dokimastischen Probe erhaltene Absatz von metallischem Zink gesammelt und in einem Tiegel bei sehr gelinder Hitze unter einer Decke von schwarzem Flusse zusammengeschmolzen. Bei einer im Betriebe stehenden Zinkhütte wird man dieses aber auf eine weit sicherere Art erfahren, wenn eine Muffel (Röhre) mit dem zu untersuchenden Erze beschickt und das in der Vorlage erhaltene Zink abgesondert umgeschmolzen wird.

Die Zinkprobe wird um so unzuverlässiger und unbrauchbarer, je geringer der Zinkgehalt wird und je mehr verschiedene

fremde Metalle im Probiergute enthalten sind. Beträgt der Zinkgehalt nur einige Procente oder sind noch andere flüchtige Metalle in merkbarer Menge vorhanden, so hört die dokimastische Probe überhaupt auf anwendbar zu sein und muss, wie überall, wenn es auf genauere Bestimmung ankömmt, die analytische Chemie zu Hülfe genommen werden.

§. 94. Indirecte Zinkbestimmung.

Verfahren. Folgende von Berthier herrührende Methode gibt für reine Blende brauchbare Resultate, bei unreinen Erzen kommen aber bedeutende Gewichtsdifferenzen vor, namentlich wenn kohlensaure Salze vorhanden sind.

Reine Blende, ohne Arsenkies, Schwefelkies und andere zum Theil flüchtige Substanzen, wird behuf Abscheidung und Verflüchtigung des Zinks einem Erhitzen mit Eisen unterworfen und aus der Gewichtsdifferenz der Zinkgehalt bestimmt.

Für unreine Blende hat Plattner dieses Verfahren in nachstehender Weise modificiert: Man fertigt zunächst von dem Probiergute eine Bleiprobe (pag. 177) und wird der Bleigehalt über 10 Procent gefunden, so lässt sich die trockene Zinkprobe kaum mehr anwenden, und das Erz ist dann auch als Zinkerz kaum noch zu verarbeiten. Der unter obiger Grenze gefundene Bleigehalt wird notiert, da er später bei der Berechnung des Zinkgehaltes als Factor mit auftritt. Darauf folgt ein Glühen der rohen Blende, um flüchtige Bestandtheile zu entfernen.

Ein Centner Erz wird in einen kleinen Thontiegel von etwa $1\frac{1}{4}''$ Höhe und $1\frac{3}{8}''$ Weite bei einem aufgelegten Deckel von Kohle oder Thon, welcher ein kleines Loch hat, gethan. Der Deckel darf das Probiergut nicht berühren und das Loch darin dient einestheils zum Abzug der flüchtigen Körper, anderntheils, um den Deckel mittelst eines Drahthäkchens auflegen und abheben zu können. Der Tiegel wird so in einen grösseren Thontiegel (Eisentute) gestellt, dass zwischen beiden ein Zwischenraum bleibt, leztterer sodann mit einem gut schliessenden Thondeckel versehen und der Tiegel einer $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$stündigen mässigen Rothglühhitze unter der Muffel oder im Windofen ausgesetzt, um

Arsen und den überschüssigen Schwefel auszutreiben. Die Anwesenheit von Kohlensäure ist dabei sehr hinderlich, indem dieselbe bei der bezeichneten Temperatur theilweise weggeht. Die langsam erkaltete, zuweilen gesinterte Masse wird gewogen, im Mörser aufgerieben und mit 60 Pfund rostfreier Stabeisenfeile und 50 Pfund gepulverter Eisenhohofenschlacke, welche gut geflossen, nicht zu strengflüssig ist und durch Glühen ihr Gewicht nicht ändert, gemengt. Man schüttet das Gemenge in eine mit Kohle ausgefütterte Eisentute, thut darauf 50 Pfund Eisenhohofenschlacke, füllt den darüber befindlichen Raum mit Kohlenstaub aus und verschliesst die Tute mit einem, mit einer kleinen Öffnung versehenen Thondeckel. Durch $1\frac{1}{2}$—2stündiges Windofen- oder ein etwas kürzeres, etwa 1stündiges Gebläseofenfeuer raucht man das Zink weg und erhält dann im Tiegel einen König, der aus Schwefeleisen und einem mehr oder weniger grossen Korne von überschüssig zugesetztem Eisen besteht. Man muss nicht mehr Eisen nehmen, als nöthig, weil sich sonst bei dem Glühen Kohleneisen bildet und dadurch eine Gewichtszunahme entsteht.

War Blei in dem Zinkerz vorhanden, so verflüchtigt sich dasselbe fast ganz.

Auf dem Könige liegt die geschmolzene Schlacke. Das Ganze wird ausgewogen und die Gewichtsdifferenz gegen die in den Tiegel gebrachte Beschickung, sollte den Zinkgehalt des Erzes angeben. Dies ist jedoch ohne Weiteres keinesweges der Fall, man erhält selbst bei der reinsten Blende mehrere Procente zu viel. Durch vielfältige, in F r e i b e r g angestellte Versuche ist man dahin gelangt, ein dem analytisch gefundenen Gehalte gegenüber zufriedenstellendes Resultat zu erhalten, wenn man von der erwähnten Zahl die empirisch gefundene Zahl 5 + dem Bleigehalte des Erzes abzieht. Hielt z. B. die Blende 6 Pfund Blei, man hätte nach dem Glühen von 100 Pfund derselben 92 Pfund erhalten, daher $160 + 92 = 252$ Pfund in den Kohlentiegel gebracht und 210 Pfund als Gewicht des Rohsteinkönigs und der Schlacke wieder erhalten, so wäre der Zinkgehalt $= 252 - 210 - (5 + 6) = 31$ Pfund Zink. Die Probe bleibt jedoch immer nur annähernd.

Wird die Schlacke allein gewogen, so ergibt ihr Mehrge-

wicht gegen die angewandte Menge Schlacke annähernd den Erdengehalt des Erzes, indem die Schlacke nie ganz rein von Eisen und Steintheilchen ist. Der Erdengehalt wird nach Umständen als kohlensaurer Kalk betrachtet und daraus berechnet, wie viel Kohlensäure bei der letzten Hitze ausgetrieben ist. Dieselbe muss dann noch von der Gewichtsdifferenz in Abzug gebracht werden.

Man hält die Temperatur zum Wegrauchen des Zinks für angemessen, wenn ein in den Ofen eingehaltener Eisenstab nach zwei Minuten vollständige Schweisshitze zeigt und beim Herausnehmen Funken sprüht.

Weniger genaue Resultate, besonders bei Blei, Antimon und Arsen enthaltenden Erzen, gibt die Ermittelung des Zinks als Messing, wobei man das calcinierte oder geröstete Erz mit schwarzem Fluss oder Pottasche und Mehl und dem 4fachen Kupfer in einer Eisentute einer Weissglühhitze aussetzt. Das Mehrgewicht des Kupfers gibt dann den Zinkgehalt an.

Zweites Kapitel.

Zinkproben auf nassem Wege.

§. 95. Indirecte Zinkbestimmung.

Verfahren. Nach E. Schmidt [1]) wird 1 Probiercentner Galmei (kohlensaures Zinkoxyd) geglüht oder 1 Centner Zinkblende vollständig abgeröstet, der dabei stattfindende Verlust (Kohlensäure, Wasser oder Schwefel) angemerkt und das Röstgut etwa ½ Stunde lang bei einer Temperatur von 40° C. mit dem 2—3fachen eines Gemisches von 3 Ätzammoniak und 1 kohlensaurem Ammoniak digeriert, wobei das Zinkoxyd in Lösung geht. Der Rückstand wird abfiltriert, ausgewässert, getrocknet, geglüht und gewogen; die Differenz gegen das Gewicht des Röstgutes ergibt den Gehalt an Zinkoxyd. Kieselsaures Zinkoxyd wird von dem Ammo-

---

[1]) Erdmann's Journ. f. pr. Chem. LI., 257; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1851, pag. 268.

niakgemisch nicht angegriffen, weshalb die Probe nur für Zinkspath und geröstete Blende sich eignet. Enthält die Blende Quarz oder kieselige Gangarten, so bildet sich beim Rösten leicht kieselsaures Zinkoxyd. Diese Probe hat hiernach nur eine beschränkte Anwendung.

§. 96. Titrierverfahren.

1. Schwarz' Methode [1]). Man bringt 1 Gramm fein geriebenes und geglühtes Erzpulver &c., welches Zinkoxyd enthält, in einer verkorkbaren Flasche mit Ätzammoniak und kohlensaurem Ammoniak zusammen, wobei sich das Zinkoxyd auflöst. Oder die Substanz wird besser in Säure gelöst und dann Ätzammoniak und kohlensaures Ammoniak zugesetzt. Man filtriert, wässert mit ammoniakalischem Wasser vollständig aus und fällt aus der Lösung durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelnatrium (pag. 238) Schwefelzink. Um alles Zink in Lösung zu bekommen, ist es meist vorzuziehen [2]), das Probiergut mit Schwefelsäure zur Trockne zu dampfen, die trockne Masse mit einigen Tropfen Schwefelsäure anzufeuchten und das Lösliche mit heissem Wasser auszuziehen. Durch einen etwas überschüssigen Zusatz von Schwefelnatriumlösung und etwas Aufkochen fällt man Schwefelmetalle aus, nimmt dann die Wärmequelle weg und setzt in kleinen Portionen Schwefelsäure vorsichtig bis zur sauren Reaction zu. Dabei löst sich Schwefeleisen und Schwefelzink auf, während Schwefelkupfer, Schwefelquecksilber &c. ungelöst bleiben. Nachdem durch Erhitzen das Schwefelwasserstoffgas ausgetrieben, wird filtriert; der Rückstand kann auf Kupfer, Quecksilber &c. untersucht werden. Das Filtrat erhitzt man unter Zusatz von kleinen Mengen Salpetersäure, um vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd überzuführen, kocht noch einige Zeit auf und setzt schnell so lange warme Ätznatronlösung (pag. 238) hinzu, bis eine alkalische Reaction eintritt. Man filtriert und fällt aus dem Filtrat durch Schwefelnatrium Schwefelzink aus. Der Rückstand kann in Salzsäure gelöst und aus der Lösung das

Verfahren.

---

[1]) Schwarz, Massanalysen 1853, p. 123. — Mohr, Titriermethoden 1855, p. 231. — Gillhorn im pharmac. Centr. 1853, p. 291.

[2]) Österr. Zeitschr. 1856, Nr. 20, p, 155.

Eisen nach Marguerite's Methode (pag. 274) bestimmt werden. Nachdem sich das Schwefelzink in der Wärme abgesetzt, wird es abfiltriert (was langsam geht), mit heissem, Schwefelammonium enthaltendem Wasser ausgesüsst, dann nebst Filtrum in eine 300 Cubiccentimeter haltende Flasche gethan, mit überschüssigem neutralen Eisenchlorid, warmem Wasser und concentrierter Schwefelsäure übergossen und die anfangs gelbliche Flüssigkeit unter öfterem Umschütteln einige Zeit verschlossen in gelinder Wärme stehen gelassen. Dabei bilden sich Chlorzink, Eisenchlorür und Schwefel: $Fe^2 Cl^3 + Zn S = Zn Cl + 2 Fe Cl + S$. Man filtriert, verdünnt bis zum Farbloswerden mit viel Wasser und bestimmt das Eisenchlorür durch eine titrierte Chamäleonlösung (pag. 274). Nach der vorstehenden Formel ist dann auf je 2 Äquiv. des gefundenen Eisens 1 Äquiv. Zink in Rechnung zu bringen, oder 56 Eisen sind gleich 32,53 Zink.

In ammoniakalischer Lösung befindliche Metalle, die auch durch Schwefelwasserstoffgas gefällt worden, sind zuvor zu beseitigen, wie oben angegeben worden.

Dieses etwas umständliche Verfahren gibt gute Resultate.

Verfahren.

2. Schaffner's Verfahren am Altenberge (Vieille-Montagne) im Hüttenwerk zu Moresnet[1]). 1 Gramm der zinkhaltigen Substanz wird in Salzsäure bei Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure (zur Oxydation des Eisens) unter Erwärmen gelöst, die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisiert, sodann ein Gemisch von 1 kohlensaurem und 3 Ätzammoniak im Überschuss zugesetzt, erwärmt, filtriert und das Filter mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen. Zum ammoniakalischen Filtrat giesst man 3—4 Tropfen Eisenchlorid, dann aus einer Bürette titrierte Schwefelnatriumlösung (pag. 238) bis zum Eintritt einer schwarzen Färbung des röthlichen Eisenoxydhydrats. Aus dem Volum der verbrauchten Flüssigkeit berechnet man die Zinkmenge.

Durch das Schwefelnatrium wird in der ammoniakalischen Lösung zuerst weisses Schwefelzink gefällt, wobei es aber unmöglich ist, in der trüben Flüssigkeit den Sättigungspunct des

---

1) Österr. Zeitschr. 1856, Nr. 23, p. 182. — Berg- u. hüttenm. Ztg. 1856, Nr. 28, 36.

Zinks zu erkennen. Durch den Zusatz von Eisenchlorid entsteht ein röthlicher Niederschlag von Eisenoxydhydrat, welches durch das Schwefelnatrium in schwarzes Schwefeleisen übergeführt wird, sobald alles Zink geschwefelt ist.

Um ein genaues Resultat zu erhalten, muss man von dem verbrauchten Schwefelnatrium diejenige Menge abziehen, welche zur Umwandlung des Eisenoxydhydrates in Schwefeleisen verbraucht ist. Zu diesem Zweck thut man in ammoniakalisches Wasser so viel Eisenchloridlösung, als zur zinkischen Lösung zugesetzt ist, und fügt nach und nach Schwefelnatrium bis zum Schwarzwerden des Niederschlags hinzu. Die so verbrauchte Schwefelnatriummenge ist die abzuziehende.

Die Schwefelnatriumlösung wird so titriert, dass etwa 17 bis 18 Cubiccentim. derselben 0,2 Gr. chemisch reines Zink bei Zusatz von Eisenchlorid fällen. — Bei zinkarmen Substanzen wendet man 2 Gr., bei zinkreichen $\frac{1}{2}$ Gr. zur Probe an. Enthält das Probiergut viel Kupfer, z. B. manche Zinkblenden, was sich an der blauen Farbe der amoniakalischen Lösung zu erkennen gibt, so muss dasselbe zuvor durch Schwefelnatrium, wie bei der Pelouze'schen Kupferprobe (pag. 237) ausgefällt und abfiltriert werden, oder die Entfernung des Kupfers kann wie bei der vorhergehenden Methode geschehen; bei schwach blauer Farbe kann man die Operation fortsetzen.

Dieses Verfahren gibt sehr genaue Resultate, ist ungleich einfacher als das vorige und führt sehr rasch zum Ziele.

Elfter Abschnitt.

Proben auf Zinn.

§. 97. Allgemeines.

Erze &c.

Das einzige Erz, welches hüttenmännisch verarbeitet wird, ist der Zinnstein SnO^2 mit 78,67 Zinn, mit welchem zuweilen in untergeordneten Mengen Zinnkies, $2\,Cu^2S, SnS^2 + 2\,(FeS, ZnS)\,SnS^2$ mit 29 Zinn und 29 Kupfer vorkommt. Ausserdem können noch oxydierte und silicierte Hüttenproducte

(Gekrätz, Zinnschlacken) zur dokimastischen Untersuchung auf trockenem Wege kommen. Legierungen (die verschiedenen Zinnsorten des Handels, Härtlinge &c.) müssen auf nassem Wege untersucht werden.

Die Ermittelung des Zinngehaltes kann auf trockenem oder nassem Wege allein, oder durch eine zweckmässige Combination beider geschehen. Bei Anwendung des nassen Weges wählt man am besten das Titrierverfahren von Gaultier de Glaubry [1]) mit einer Modification nach dem Bunsenschen Verfahren, um das Reactionsende besser erkennen zu können. Es wird eine Lösung von Jod in Jodkalium und Stärkelösung angewandt.

§. 98. Proben für reinen Zinnstein.

Verfahren.

Hat man es nur mit der Untersuchung eines Erzes zu thun, welches ausser sehr wenig Erden nichts als Zinnoxyd enthält, so ist die dokimastische Probe sehr einfach, da man entweder nur

a. eine Reduction im Kohlentiegel (Taf. III. Fig. 69, 70, 71) nach Art der Roheisenproben vorzunehmen hat und dabei eines Flusszusatzes zur Schlackenbildung bedarf. Dieser Zusatz kann in 5—25 Procent Boraxglas und Glas bestehen, dem man auch wohl noch einige Procente Pottasche oder schwarzen Fluss zufügt.

Die Reduction muss in einer genügend andauernden hohen Temperatur geschehen und ist deshalb die Schmelzung in einem sehr scharf ziehenden Windofen oder vor dem Gebläse vorzunehmen. Eine $\frac{3}{4}$—$1\frac{1}{4}$ Stunde anhaltende Weissgluth genügt. Oder man kann

b. die Probe mit schwarzem Fluss nach Art einer Bleiprobe in einer gewöhnlichen Tute (Taf. III. Fig. 66, 67) bei nicht zu hoher Temperatur $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ Stunden schmelzen.

Da das als Säure auftretende Zinnoxyd sich gern mit Alkalien verbindet und deshalb theilweise in den Schlacken bleibt, so muss man einen Zuschlag von 15—20 Procent Kohle oder Mehl zum schwarzen Fluss nehmen. Der vollständigen Reduction des Zinnoxydes im Kohlentiegel ist die dabei angewandte hohe

---

[1]) Berg- und hüttenm. Ztg. 1847, pag. 155.

Temperatur förderlich, und man erhält dabei gewöhnlich 1—2 Procent Zinn mehr, als nach dem andern Verfahren.

Der Erfolg dieser Proben kann zuverlässig genannt werden, wenn sich die Schlacke in sehr dünnflüssigem Zustande befunden hat und das Zinn zu einem einzigen Korne zusammengeflossen ist.

Auf Englischen Hütten werden 5 Unzen Erz mit ¼ Steinkohlenpulver oder Sägespähnen in einem Graphittiegel bei der höchsten Temperatur eines Windofens 15—20 Minuten erhitzt, die geschmolzene Masse mit einem eisernen Stab umgerührt, noch 6—8 Minuten erhitzt und sodann unter Zurückhaltung der Schlacke das Zinn in eine Form gegossen. Die Schlacke wird gepulvert, geschlämmt und die ausgeschiedenen Zinnkörner mit dem Regulus verwogen. Man bringt bei dieser Probe gegen die Anlage bis 10 Procent Zinn zu wenig aus.

§. 99. Probe für Zinnstein mit viel erdigen Beimengungen.

Verfahren. Ist der Zinnstein nur so fein und in so geringer Menge in rein erdige Fossilien eingesprengt (wenn man z. B. Erze oder Schlieche hätte, in denen etwa nur 1 Procent oder weniger Zinn zu erwarten ist), dass man bei einem derartigen Erze eine ganz unverhältnismässige Menge Erden zu verschlacken haben würde, so kann man ein solches Erz nicht sogleich der Reduction unterwerfen, sondern man muss vorher eine mechanische Trennung und Anreicherung (Aufbereitung) mit ihm vornehmen. Es wird zu diesem Zwecke eine gewogene grössere Quantität zum feinsten Pulver zerrieben und die erdigen Theile dann mit Wasser abgeschlämmt, welches bei gehöriger Vorsicht ganz gut, etwa in einem Glascylinder, geschehen kann, ohne dass man einen merkbaren mechanischen Verlust von dem specifisch schweren Zinnstein zu befürchten hat. Der so concentrierte Erzschliech wird wieder völlig getrocknet und gewogen und dann erst von ihm zur Reductionsprobe genommen. Aus dem durch letztere Probe gewonnenen Resultate wird dann der Gehalt des ursprünglichen Erzes berechnet.

§. 100. Proben für Zinnstein mit viel metallischen Beimengungen.

Allgemeines. In sehr vielen, ja wohl in den meisten Fällen, brechen ausser den erdigen Mineralien mit dem Zinnsteine noch Schwefelkies, Arsenkies, Kupferkies, Spiessglanz, Wolfram, Blende, Molybdänglanz, Zinnkies, Eisenocher, Magneteisenstein, Rutil, Speisskobalt &c. ein, und durch diese Einmengungen wird dann eine Zinnprobe mit den unter solchen Umständen entstehenden Zinnerzen und Zinnschliechen in der angegebenen Art unmöglich. Es kann bei sehr geringem Zinngehalte zwar ebenfalls hier eine

Schlämmen. vorgängige mechanische Concentration durch Schlämmen nöthig werden; der auf solche Weise angereicherte Schliech wird aber immer von den oben genannten metallischen Beimengungen so viel zurückhalten, dass er nicht mehr wie ein reiner Zinnstein bei der Zinnprobe behandelt werden kann.

Eine genaue dokimastische Untersuchung von Erzen, welche von oben genannten Einmengungen enthalten, auf allein trockenem Wege ist nicht möglich und man muss theilweise, wie weiter unten gezeigt werden soll, den nassen Weg mit zu Hülfe nehmen.

Wollte man solche Erze ungeröstet einem reducierenden Schmelzen unterwerfen, so würde theils Zinn mit in den Schlacken bleiben, theils das ausgeschiedene Zinn gar sehr, namentlich

Röstung. durch Arsen, verunreinigt sein. Eine vorgängige Röstung ergibt sich demnach als eine unerlässliche Vorbereitung, um alle dadurch zu verflüchtigenden Körper zu entfernen und eine Störung durch sie für die weitere Behandlung der Probe zu verhüten. Diese Röstung wird wie gewöhnlich ausgeführt. Man hat sie so lange fortzusetzen, bis die Probe bei einem neuen Zusatze von Kohlenstaub im glühenden Zustande keinen Geruch mehr entwickelt und bis sie nach vollständigem Verbrennen der Kohle fein zerrieben keine glänzenden Theile von Schwefel- oder Arsenmetallen mehr zeigt. Sollte das Erzpulver durch nicht völlig gut geleitete Röstung etwas weniges zusammengesintert sein, so muss es aufgerieben und von neuem einer Röstung unterworfen werden.

Wollte man das Röstgut ohne Weiteres einem reducierenden

Schmelzen nach §. 98 unterwerfen, so würde die Richtigkeit des Resultates in Zweifel zu ziehen sein, weil die Methode nach Art der Bleiproben, vorausgesetzt, dass namentlich Arsen durch die Röstung bis auf unbedeutende Spuren entfernt ist, zwar im Allgemeinen ein reines Zinnkorn liefert, aber nicht alles Zinnoxyd aus den Schlacken reduciert und den Gehalt um mehr oder weniger zu niedrig, und zwar mitunter um ein ganz Bedeutendes (10 Procent und mehr) zu geringe angibt, falls sich nicht hinreichend Kohlenstoff in der Beschickung findet. Die Methoden bei hoher Temperatur liefern dagegen ein unreines, namentlich eisenhaltiges Zinnkorn und müssen daher, wenn die Reduction des Zinnoxydes vollständig erfolgt ist, den Gehalt zu hoch angeben.

Das bei der Röstung des Erzes entstandene oder schon vorher in ihm enthaltene Eisenoxyd kann zwar durch Kieselerde oder kieselerdereiches Glas zum Theil verschlackt werden, doch können diese Zuschläge bei weitem nicht völlig behindern, dass sich dasselbe nicht auch theilweise, sowohl durch den Kohlenstoff, als durch das reducierte Zinn selbst, reduciert und von dem Zinne aufgenommen wird. Ausserdem kann durch einen zu grossen Zusatz von Kieselerde ein theilweises Verschlacken des Zinnoxydes veranlasst werden.

Das durch die Röstung bei Vorhandensein von kupferhaltenden Beimengungen entstandene Kupferoxyd geht unvermeidlich zum grössten Theile in das Zinn über. Auch steht durch die Röstung Antimon, Arsen &c. nicht ganz zu entfernen und wird dann auch von diesen Metallen etwas in das Zinnkorn geführt.

Wenn man in den Fällen, in denen man ein unreines Zinnkorn erhalten hat, auch einige Procente bei der Resultatsangabe in Abzug brächte, so würde eine solche Gehaltsangabe doch kein Zutrauen verdienen können, da man zur Abschätzung dieses Mehrgewichts kein sicheres Anhalten hat. Eben so wenig ist es zulässig, die Probe einmal nach Art der Bleiproben und einmal bei hoher Temperatur anzustellen und für die Gehaltsangabe aus beiden Resultaten das Mittel zu nehmen.

Einige Probierer haben für die Anwendung der von ihnen

empfohlenen Methode der Reduction bei hoher Temperatur vorgeschrieben, zwischen die Röstung und die Reduction ein mechanisches Abschlämmen der durch die Röstung gebildeten Oxyde von dem specifisch schwereren Zinnsteine einzuschalten. Dieses entspricht jedoch dem vorgesetzten Ziele der Darstellung eines reinen Zinnkorns nicht genügend, da sich ein vollständiges Wegschlämmen der Oxyde ohne Verlust von Zinnstein nicht ausführen lässt. Auch durch ein Ausziehen mit dem Magnete lässt sich nicht alles oxydierte Eisen fortschaffen.

Digestion mit Säure.

Um diese fremden Metalle unschädlich für das Resultat der Zinnprobe zu machen, bleibt nur übrig, sie mit Hülfe des nassen Weges vor der Reduction wegzulösen. Dies wird dadurch ausführbar, dass der Zinnstein von Säuren nicht angegriffen wird.

Berthier hat empfohlen, das ungeröstete Erz mit einem Überschusse von Königswasser einige Minuten zu kochen und den auf dem Filter gesammelten und getrockneten Rückstand nach dem Einäschern des Filters im Kohlentiegel wie eine Eisensteinsprobe zu behandeln.

Da indes nach Plattner [1]) aus einem Zinnerze, welches viel kiesige Gemengtheile enthält, bei der Digestion mit Königswasser oft viel Schwefel sich ausscheidet, der beim Verbrennen wieder Schwefelmetalle erzeugen kann, die bei der Reduction störend einwirken, so zieht derselbe — bei seinen quantitativen Löthrohrproben — vor, das todt geröstete Erz mit Salzsäure zu digerieren, bevor man es der Reduction unterwirft, und dieses Verfahren eignet sich auch für die hüttenmännische Zinnerzprobe. Wirksamer als Salzsäure allein, namentlich auf das geglühte Eisenoxyd, ist verdünnte Schwefelsäure, zu der man einige Tropfen Salzsäure hinzufügt.

Da Zinnkies von Königswasser angegriffen wird, so müsste nach der Vorschrift von Berthier bei Vorhandensein desselben im Zinnerze das Resultat der Zinnprobe fehlerhaft ausfallen.

Plattner empfiehlt das Berthiersche Verfahren für Zinnschlieche, die wegen einer möglichst vollkommenen Aufbereitung

---

[1]) Plattner, die Probierkunst mit dem Löthrohre. 3. Aufl. 1853, pag. 642.

schon im Flammofen geröstet worden sind und nur noch einige Procent Schwefel und Arsen enthalten.

Durch die Röstung oxydiertes Eisen, Mangan, Kupfer, Wismuth, Zink und Arsen werden durch die Salzsäure völlig weggenommen und zum grössten Theile auch das Antimon. Durch die Röstung werden zwar Wolfram und Titan gar nicht, und Molybdän nur zum geringen Theile fortgeschafft, auch bleiben bei der Behandlung des gerösteten Erzes mit Säure neben erdigen Substanzen die ersteren beiden ganz und letzteres fast ganz ungelöst, grösstentheils als Säuren, beim Zinnsteine zurück, aber sie wirken nicht sehr auf das Zinnausbringen ein, da sie bei der nachfolgenden reducierenden Schmelzung grösstentheils von dem alkalischen Flussmittel aufgelöst werden.

Da bei einem bedeutenden Gehalte an Wolfram ein Theil desselben beim demnächstigen reducierenden Schmelzen ins Zinn gehen würde, so kann man dasselbe nach Oxland's Methode durch Schmelzen mit schwefelsaurem Natron und Kohle und nachheriges Auslaugen der Masse mit heissem Wasser als wolframsaures Natron vor der Röstung entfernen.

Zinnkies geht beim Rösten in Zinnoxyd über und dieses wird von Salzsäure nicht angegriffen.

Durch die Digestion mit Säure kann das mit dem Zinnoxyde im Zinnsteine chemisch verbundene oxydierte Eisen und Mangan zwar nicht fortgenommen werden; allein die Menge derselben ist selbst im dunkelsten Zinnsteine nur unbedeutend (kaum 2 Procent), und ausserdem verschlackt sie sich noch grösstentheils, so dass davon nur eine Spur Eisen ins Zinnkorn geführt wird.

Kommt ein durch Röstung und reinigende Digestion mit Säure vorbereitetes Erz bei genügender Kohlenmenge und passendem Flusszusatze in hinlänglich hoher und anhaltender Temperatur zur Reduction, so fallen die Vorwürfe, welche man den früheren Probiermethoden zu machen hatte, von selbst weg, da nun bei vollständiger Reduction das ausgebrachte Zinnkorn durch keine fremden Bestandtheile verunreinigt sein kann.

Soll ein Erz untersucht werden, welches bereits beim grossen Betriebe durch den Gang der Aufbereitung geröstet war, so ist

die zum Probieren nöthige Röstung zwar dadurch abgekürzt, aber nicht entbehrlich geworden, da im Grossen die Röstung für die Probe nicht vollständig genug geschehen kann.

Vor der Behandlung mit Salzsäure wird die abgeröstete Probe nochmals zart aufgerieben und dann mit einer genügenden Quantität Säure hinlänglich lange Zeit in Digestion gelassen. Ein 2—6faches Gewicht Säure ist hinreichend, um durch höchstens $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$stündige Digestion alle löslichen Bestandtheile wegzunehmen. Man muss während der Digestion das Erzpulver öfters umrühren oder umschütteln.

Ein neuer Zusatz von Säure muss bei einer zweiten Digestion ungefärbt bleiben. Man kann aber meistens schon aus dem Ansehen des zurückbleibenden Erzpulvers entnehmen, ob durch die Digestion die löslichen Bestandtheile weggenommen sind. Ob die Digestion in Glas oder Porzellan geschieht, ist gleichgültig, nur hat man darauf zu sehen, dass die Dämpfe nicht belästigen und aus dem angewandten Gefässe die gereinigten ungelösten Erztheilchen sich leicht vollständig wegnehmen und mittelst eines kleinen Tuschpinsels oder der Fahne einer Feder abspühlen lassen.

Man kann nach beendigter Digestion die Lösung vorsichtig abgiessen und das Erz ebenso in dem Digeriergefässe mit Wasser aussüssen. Auch kann man, hat man zur Digestion eine kleine Porzellanschale gewählt, das Erz in ihr nach dem Abgiessen des Aussüsswassers langsam trocknen. Am sichersten verfährt man jedoch, wenn man nach der Digestion das Erzpulver auf ein Filter bringt und mit heissem Wasser auswäscht. Nach dem Trocknen wird alles möglichst rein vom Filter abgenommen und sodann das Filter in einem leicht bedeckten Tiegel am besten unter der Muffel vorsichtig verbrannt. Was noch am Filter von dem Erzpulver anhaftete, wird mit der Filterasche jetzt aus dem Tiegel mittelst einer Feder zu der übrigen Probe gebracht, welche nun zur Reduction vorbereitet ist.

Reducieren-desSchmelzen.

Die Erfahrung hat mir gezeigt, dass, wenn man diese Reduction in Kohlentiegeln vornimmt, man leicht der Gefahr ausgesetzt ist, dass der ganze Zinngehalt nicht zu einem einzigen

Korne zusammenfliesst, sondern an den Wänden zwischen Schlacke und Kohlentiegel selbst bei guter flüssiger Schlacke einzelne kleine Zinnkörnchen hängen bleiben. Es ist daher zweckmässiger, die Reduction in einem nicht mit Kohle ausgefütterten, einfachen, feuerfesten Thontiegel vorzunehmen. Als Flussmittel dabei dient auf 1 Centner zuvor mit 15—20 Procent Kohlenstaub zusammengeriebenes Erz 2—3 Centner schwarzer Fluss oder eben so viel Pottasche mit 10—15 Procent Kohlenstaub oder Mehl vermengt und 25—40 Procent Borax; sie werden nach genauem Zusammenmengen mit einer starken Lage Kochsalz bedeckt.

Um völlig sicher zu sein, dass alles Zinnoxyd reduciert wird und nicht zum Theil als solches in der Schlacke aufgelöst bleibt; sowie auch, um zu verhüten, dass sich nicht von dem so leicht oxydablen Zinn, nachdem es bereits hergestellt war, ein Theil durch etwa zutretende Luft (welche nicht vollständig abgehalten werden kann, da man den bei der Reduction sich entwickelnden Gasen einen Ausweg lassen muss), von neuem oxydiere, ist es nothwendig, für eine grosse Kohlenmenge bei der Reduction zu sorgen. Man könnte dieses nun wohl durch einen starken Zusatz von Kohlenstaub oder von Pech, Stärkemehl oder Zucker erreichen, allein diese starke Einmengung kohlehaltiger Körper würde leicht einen guten Fluss der Schlacke und das Ansammeln zu einem einzigen Zinnkorne behindern können. Es ist daher zweckmässig, auf die wie oben vorgerichtete Probe zunächst einen runden geschnittenen Kohlendeckel (wie auf eine beschickte Eisensteinsprobe) zu legen und den Tiegel mit einem Thondeckel zu versehen, der etwas, aber nicht luftdicht, auflutiert wird. Da die Reduction des Zinnoxydes, eben so wie bei den Eisensteinsproben die Reduction des Eisenoxydes, durch das im Tiegel entstehende Kohlenoxydgas bewirkt wird, so ist eine unmittelbare Berührung von Zinnoxyd und Kohle nicht erforderlich, und da nun der Kohlendeckel nach beendigter Schmelzung bei weitem nicht völlig verzehrt ist, so hat man hierdurch die Überzeugung, dass die Probe stets mit einer passenden reducierenden Atmosphäre in Berührung und von einer solchen umgeben gewesen ist.

Statt des Kohlendeckels kann man ein Stückchen Kohle auf das Kochsalz legen. Der Tiegel wird in einem scharf ziehenden Windofen oder vor dem Gebläse einer 1—$^5/_4$stündigen Weissgluth ausgesetzt. Ist das Gebläse sehr kräftig, so genügen schon $^3/_4$ Stunden oder noch weniger und man hat dann das Schmelzen nicht unnöthig lange fortzusetzen, weil sonst zu besorgen ist, dass das alkalische Flussmittel die Tiegelwände durchfresse.

Vor dem Aufschlagen des Tiegels muss man diesen vollständig erkalten lassen, da das Zinnkorn im Tiegel sehr lange flüssig bleibt.

Die Reinheit des ausgebrachten Zinnkorns lässt sich erkennen durch seine eigenthümliche zinnweisse Farbe, seine Dehnbarkeit, welche durch Beimischungen von Kupfer, Eisen, Arsen und Antimon verringert wird; ferner durch sein Verhalten gegen den Magnet, da feine Spähnchen von Zinn, welches Eisen enthält, wenigstens unter Wasser dem Magnete etwas folgsam sind. Zeigt sich das ausgebrachte Zinnkorn nicht als reines Zinn, so ist die Probe zu verwerfen und eine neue zu beginnen, bei welcher man dann beim Rösten und Digerieren sorgfältiger zu verfahren hat. Zeigt sich das Zinnkorn rein und stimmen gut geschmolzene Probe und Gegenprobe, so verdient das auf diesem Wege erhaltene Resultat Vertrauen.

Enthält ein Probiergut ausser Zinnoxyd noch Blei (ist es z. B. eine Emaille) oder Wismuth, so steht zwar der ganze Zinngehalt durch die dokimastische Probe abzuscheiden, aber weder Blei noch Wismuth lassen sich vollständig durch die angegebene vorgängige Digestion mit Salzsäure entfernen. Das ausgebrachte Zinnkorn wird blei- und wismuthhaltig ausfallen. Will man dennoch aus dem so verunreinigten Zinnkorne den Zinngehalt bestimmen, so muss es mit chemisch reiner Salpetersäure digeriert werden. Das entstandene Zinnoxyd wird vollständig ausgewässert (ist Wismuth vorhanden, so muss dieses mit wässerigem Alkohol geschehen), gesammelt, getrocknet, geglüht und gewogen.

100 Theile Zinnoxyd enthalten 78,616 Zinn.

§. 101. Proben für siliciertes Zinnoxyd.

Allgemeines.

Körper, welche neben Eisensilicaten das Zinn ganz oder theilweise als Zinnsilicat enthalten, wie z. B. beim Verschmelzen der Zinnerze gefallene schwarze schwere Schlacke (Steinschlacken) oder beim Umschmelzen dieser Steinschlacken erfolgte eisenoxydulreiche Schlacken, mit mehr oder weniger eingemengten Zinnkörnern, geben bei der dokimastischen Probe kein genaues Resultat. Eine Behandlung mit Salzsäure würde nicht den beabsichtigten Zweck erreichen lassen. Behandelt man solche Schlacken nach Art der Bleiproben, so erhält man entweder gar kein, oder doch zu wenig Zinn; behandelt man sie nach Art der Eisensteinsproben in hoher Temperatur im Kohlentiegel, so erhält man Legierungen aus Zinn und Eisen, die jedoch keine constante Zusammensetzung zeigen. Keine der vorhergehenden Methoden liefert hier richtige Resultate und es kann folgendes Verfahren eingeschlagen werden, welches Plattner [1]) für die quantitative Ermittelung des Zinngehaltes in Schlacken vor dem Löthrohre angibt.

Verfahren.

Die Schlackenprobe wird in einem eisernen Mörser gepulvert, das Pulver gut durcheinander gemengt und je nach der Grösse der eingemengten Zinnkörner 1 oder mehrere Probiercentner abgewogen. Nachdem sodann aus dem Abgewogenen die frei liegenden grösseren Zinnkörner mit der Pincette herausgesucht worden, wird das Pulver in kleinen Portionen im Achatmörser möglichst fein gerieben und jedesmal die Schlackentheile von den schweren Zinntheilen mit Wasser in ein Becherglas so lange abgeschlämmt, bis alle Schlackentheile vom Zinn weggespült sind. Letzteres wird getrocknet und mit den ausgesuchten Zinnkörnern gewogen, während man die abgeschlämmte Schlacke abfiltriert und trocknet.

Nachdem man das 12—15fache der Schlacke saures schwefelsaures Kali oder Natron in einem Thon-, Porzellan- oder Eisentiegel unter der Muffel eingeschmolzen, trägt man das Schlackenpulver vorsichtig in die geschmolzene Masse ein und steigert die Temperatur so lange, bis keine unveränderten Schlackentheile

[1]) Plattner, Probierkunst mit dem Löthrohr. 1853, pag. 651.

mehr wahrzunehmen sind und das Aufsteigen von Gasblasen nachlässt. Die geschmolzene Schlacke wird sodann mit heissem salzsaurem Wasser behandelt, wobei die Basen der zersetzten Silicate sich grösstentheils auflösen, während die Kieselerde mit dem Zinnoxyd und mit mehr oder weniger Wolframsäure, wenn solche überhaupt vorhanden, zurückbleibt. Der Rückstand wird filtriert, ausgesüsst, getrocknet und in gewöhnlicher Weise reduciert. Das ausgebrachte Zinnkorn muss völlig dehnbar sein. Das Gewicht des metallischen Zinnes kann leicht auf Zinnoxyd umgerechnet werden, da 100 Theile von ersterem 127,2 Theile von letzterem geben.

§. 102. Probe für Legierungen von Zinn und Blei.

Verfahren. Wenn es bei aus Zinn und Blei bestehenden Legierungen nur auf eine annähernde Gehaltsbestimmung ankömmt, so kann man solche aus dem specif. Gewichte der Legierungen berechnen. Kupffer [1]) hat nach seinen genauen Versuchen das specif. Gewicht solcher Legierungen wie folgt ermittelt:

Legierungsverhältnisse	Specif. Gewicht	Legierungsverhältnisse	Specif. Gewicht
1 Thl. Zinn + 1 Thl. Blei	8,8640	1 Thl. Zinn + 4 Thl. Blei	10,1832
2 - - + 3 - -	9,2653	3 - - + 2 - -	8,4973
1 - - + 2 - -	9,5535	2 - - + 1 - -	8,2669
2 - - + 5 - -	9,7701	5 - - + 2 - -	8,1094
1 - - + 3 - -	9,9387	3 - - + 1 - -	7,9942
3 - - + 7 - -	10,0734	Bestes Englisches Zinn . .	7,2911
		- - Blei . .	11,3305

Das angegebene spec. Gwicht ist auf das spec. Gewicht des Wassers bei 4,1° bezogen. Man hat sehr darauf zu sehen, dass die hydrostatisch zu untersuchende Legierung dicht gegossen ist und keine Löcher und Poren enthält.

---

[1]) Karstners Archiv für die gesammte Naturlehre, Bd. 8, p. 331. Aus diesen Versuchen geht auch hervor, dass Zinn und Blei, wenn man sie mit einander verbindet, ein grösseres Volum annehmen, als der Rechnung nach sein dürfte, daher ein grösseres spec. Gewicht zeigen. Nur wenn man 2 Raumtheile Zinn mit 1 Raumtheil Blei verbindet, so findet weder Zusammenziehung noch Ausdehnung satt; das specif. Gewicht der Legierung ist dann 8,6375.

Zwölfter Abschnitt.

Proben auf Nickel.

§. 103. Allgemeines.

Proben auf trockenem und nassem Wege.

Zur Darstellung des Nickels, gewöhnlich für die Argentanfabrikation bestimmt, werden entweder die reinen Nickelerze, auch wohl nickelhaltige Arsenkiese und Eisenkiese oder die auf den Blaufarbenwerken fallenden Speisen benutzt. Diese Körper kommen daher vorzugsweise, seltener dagegen anderweitige Hütten- und Kunstproducte als Probiergut auf Nickel in Betracht.

Eine brauchbare Nickelprobe auf trockenem Wege war früher nicht allgemein bekannt und erst in neuerer Zeit hat Plattner die Probierkunst mit einer solchen bereichert. Einzelne Nickelfabrikanten waren schon früher im Besitz einer Nickelprobe auf trockenem Wege, welche von der Methode Plattner's völlig abweicht und die in einer Ausscheidung des Nickelgehaltes im Kleinen nach derselben Methode besteht, welche man zur Darstellung des Nickels im Grossen befolgt. Plattner's Methode behuf der Quantitätsbestimmung des Nickels ist aber die vorzüglichere und darf dieselbe mit Recht den Nickelfabrikanten als Controle für ihr Ausbringen und ihre Verluste empfohlen werden.

Alle dokimastischen Nickelproben auf nassem Wege sind umständlicher, als die von Plattner angegebene Methode, ohne dass sie auf einen grösseren Grad von Genauigkeit Anspruch machen dürften.

Es ist oft räthlich, in den auf analytischem Wege erhaltenen Gemengen von Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Eisenoxyd &c. das Nickel durch die dokimastische Probe zu bestimmen. Namentlich gelingt dies ausgezeichnet bei geringen Mengen von Nickel vor dem Löthrohr [1]).

[1]) Plattner, die Probierkunst mit dem Löthrohr. 1853, pag. 654.

§. 104. Plattner's Nickelprobe auf trockenem Wege.

Geschichtliches.

Bereits früher [1]) hat Plattner eine Methode angegeben, den Nickelgehalt auf trockenem Wege zu bestimmen, welche aber bei einem grösseren Gehalte des Probiergutes an Antimon und an Kupfer ungenügende Resultate gibt und eine Zuhülfenahme des nassen Weges erfordert. Später [2]) ist von demselben ein systematisches Verfahren kennen gelehrt, einen Gehalt an Kobalt, Nickel, Kupfer, Blei und Wismuth in Erzen, Hütten- und Kunstproducten zu bestimmen.

Theorie.

Dasselbe erfordert viel Übung und Aufmerksamkeit und besteht im Allgemeinen darin, die Probesubstanz geröstet (wenn sie Schwefelungen enthielt) oder ungeröstet zur Bildung von Arsenmetallen mit metallischem Arsen zu glühen (das Arsenicieren) und die geglühte Masse mit geeigneten Zuschlägen zu schmelzen, wobei sich unter Verschlackung der etwa vorhandenen Erden und unter Ausscheidung von Blei, Wismuth und Antimon &c. die Arsenmetalle des Eisens, Kobalts, Nickels und Kupfers in Gestalt eines spröden Kornes ausscheiden.

Die weitere Trennung der Arsenmetalle beruht darauf, dass sich bei einem oxydierenden Schmelzen derselben mit Borax zuerst Arseneisen, dann Arsenkobalt, Arsennickel und endlich Arsenkupfer verschlackt und durch gewisse Kennzeichen angedeutet wird, wenn die Verschlackung einer jeden dieser Arsenverbindungen, welche bis auf das Arseneisen eine constante Zusammensetzung haben, vollendet ist.

Zunächst wird durch Borax Arseneisen weggeschafft, dann das zurückbleibende Korn durch Glühen auf einer Cokescapelle von überschüssigem Arsen befreit, worauf die constanten Arsenverbindungen $Co^4 As$, $Ni^4 As$ und $Cu^6 As$ zurückbleiben, welche man auswiegt. Hierauf findet die Scorification des $Co^4 As$ mittelst Borax statt und aus der dabei entstehenden Gewichtsdifferenz lässt sich der Gehalt an Kobalt finden.

$Co^4 As$ enthält 61,1 Co und 38,9 As.

---

[1]) Bergwerksfreund VII., 113.

[2]) Plattner, Beitrag zur Erweiterung der Probierkunst. Freiberg 1849.

War kein Kupfer vorhanden, so besteht das zurückbleibende Korn aus

Ni^4 As mit 61,2 Ni und 38,8 As.

Durch die Anwesenheit des Kupfers wird die Bestimmung des Nickels umständlicher gemacht. Das Korn muss noch weiter mit Borax oder Phosphorsalz behandelt werden, wobei sich zuerst Ni^4 As verschlackt, dabei aber auch Arsen vom Cu^6 As mit weggeht, so dass dieses nicht als constante Verbindung erhalten werden kann.

Man macht deshalb das Arsenkupfer bei Zusatz von einer gewogenen Menge Gold oder Silber mit Phosphorsalz oder Borax gaar, berechnet das gefundene Kupfer auf Cu^6 As und zieht dessen Gewicht von dem Gesammtgewicht des Ni^4 As und Cu^6 As ab, wo man dann die Menge des vorhanden gewesenen Ni^4 As findet, aus der sich der Nickelgehalt berechnen lässt.

Die einzelnen Manipulationen werden in folgender Weise ausgeführt: Verfahren.

1. Das Rösten. Dieser Operation müssen alle diejenigen Substanzen unterworfen werden, welche Schwefelungen, z. B. Schwefel-, Kupfer-, Arsenkies, Schwefelblei, Schwefelwismuth, Schwefelantimon &c. oder auch schwefelsaure Salze enthalten. Durch einen Schwefelgehalt des Probiergutes würde beim demnächstigen Schmelzen mit schwarzem Fluss eine Verschlackung des Kupfers veranlasst werden.

Das Rösten geschieht ganz wie bei der Kupferprobe (p. 195) mit 1 Probiercentner Erz, entweder anfangs für sich, oder gleich mit einem Zusatz von Kohlenstaub oder Graphit. Zur völligen Entfernung des Schwefels, zur Gaarröstung, muss noch ein Zusatz von 60 Pfund kohlensaurem Ammoniak gegeben werden. Ist der Schwefel in Gestalt von Gyps, Schwerspath oder Schwefelalkalien, letztere z. B. in nickelhaltigem Gekrätz der Argentanfabriken anwesend, so lässt er sich durch diese Röstung nicht entfernen und derartige Substanzen bedürfen dann noch einer Vorbereitung zur Röstung. Diese besteht bei Erzen &c., welche Schwefelungen und Arsenverbindungen enthalten, darin, dass man 1 Probiercentner 1—3fach

nach Art der später zu beschreibenden Lechproben mit 1 Centner Boraxglas, 1 Centner Kali- oder Natronglas und 10 Pfund Kolophonium gemengt und mit 3 Centner Kochsalz bedeckt in einer Bleitute unter der Muffel oder im Windofen $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ Stunden lang auf Rohstein verschmilzt, welcher dann geröstet wird.

Ist die Probesubstanz frei von Schwefelungen und Arsenverbindungen, enthält sie dagegen neben Gyps, Schwerspath &c. erdige Bestandtheile oder Metalloxyde, so schlägt man bei dem Rohsteinschmelzen noch 10—30 Pfund metallisches Arsen zu, indem man dasselbe mit dem Erz zusammenreibt und dann die Beschickung zumengt.

Damit das in den Rohstein eingehende, durch Einwirkung von Schwefel auf den Borax erzeugte Schwefelnatrium durch Übergehen in schwefelsaures Natron beim Rösten demnächst nicht störend einwirkt, muss der gepulverte Rohstein mit heissem Wasser auf einem Filter ausgelaugt werden.

Aus nickel- und kupferhaltigem Gekrätz kann man auch auf nassem Wege einen Gehalt an Schwefelalkali abscheiden. Schwefelsaure Verbindungen müssen mit Kohlenstaub gut abgeröstet werden.

Das Röstgut enthält die freien Metalloxyde von Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer, Zink und Antimon, schwefelsaures Bleioxyd, welches durch kohlensaures Ammoniak eben so wenig zerlegt wird, wie das gebildete basisch arsensaure Nickel- und Kobaltoxyd, welche als neuntel arsensaure Salze, 9 RO, AsO^5, zurückbleiben.

Einer solchen Röstung bedürfen unter andern nachstehende Mineralien und Producte:

Amoibit Ni^4 (S^6, As^3) mit 37,3 Ni; Antimonnickelglanz Ni S^2 + Ni (Sb, As) mit 26,8 Ni; Arsennickelglanz (Ni, Fe) + (S^2, As) mit 26—32,6 Ni; Eisennickelkies Ni S + 2 Fe S mit 22 Ni; Glaukodot (Co, Fe, Ni) S^2 + (Co, Fe, Ni) As mit 24 Co und einer Spur Nickel; Kobaltarsenkies (Fe, Co) S^2 + (Fe, Co) As; Kobaltglanz Co S^2 + Co As mit 35,5 Co; Kobaltkies RS, R^2S^3 mit 33—42 Ni und 11—22 Co; Haarkies NiS mit 64,8 Ni; Nickelwismuthglanz mit 22,4 Ni, 11,6 Co, 10,4 Bi und 11,5 Cu; aufbereitete Nickel- und

Kobalterze, Bleispeise und Bleistein, nickel- und kobalthaltiger Rohstein &c.

Auch erfordern nachstehende Mineralien &c. eine sorgfältige Abröstung mit Kohlenstaub, in denen sich Kobalt und Nickel im oxydierten Zustande an Schwefelsäure, mit oder ohne Arsensäure gebunden befindet, z. B. Kobaltvitriol (CoO, MgO) SO^3 + 7 HO mit 15,7 Co; im Grossen geröstete Nickel- und Kobalterze, geröstete Speisen und Leche &c.

2. Das Arsenicieren. Enthält eine schwefelfreie Probesubstanz schon eine hinreichende Menge Arsen, — z. B. Kupfernickel Ni^2As mit 44 Ni; Weissnickelkies Ni As mit 28,2 Ni; Speisskobalt Co As mit 15—28 Co incl. Ni; Hartkobaltkies $Co^2 As^3$ mit 20,8 Co; Kobaltblüthe 3 CoO, AsO^5 + 8 HO mit 29,5 Co; Kobaltbeschlag mit 12,5—14,1 Co; Nickelblüthe 3 NiO, AsO^5 + 8 HO mit 29,5 Ni; manche Nickel- und Kobaltspeisen, — so ist diese Operation nicht erforderlich, dagegen aber bei den sub 1. bezeichneten Substanzen, sowie bei allen denjenigen, welche Kobalt- und Nickeloxyd an Kohlensäure und Kieselsäure gebunden enthalten, z. B. Erdkobalt, Nickelsmaragd (NiO, Co^2 + 4 HO) + 2 NiO, HO mit 46,2 Ni, Smalte, Schlacken, die bei der Analyse ausgefällten gemengten Oxyde des Nickels, Kobalts und Eisens, welche letztere nach Plattner dadurch erhalten werden können, dass man die nickel- und kobalthaltige Substanz in Lösung bringt, aus derselben durch Schwefelwasserstoffgas Cu, Pb, Bi, As und Sb ausfällt, die Flüssigkeit durch Zusatz von etwas Salpetersäure oder chlorsaurem Kali in Oxyd verwandelt, das Ganze bei Zusatz von etwas Schwefelsäure zur Trockne dampft, die trockne Masse in der Wärme mit Wasser behandelt, filtriert, aus dem Filtrat das Eisenoxyd durch kohlensaures Natron als basisch schwefelsaures Eisenoxyd ausscheidet und endlich durch Ätzkali Nickel- und Kobaltoxyd mit etwas Zink und Mangan fällt. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht.

Ferner kommen zum Arsenicieren nickel- und kobalthaltige Legierungen, z. B. Schwarzkupfer, Argentan, käufliches, noch unreines Nickelmetall &c. Lassen sich

derartige Substanzen nicht zerfeilen, feinreiben oder lamellieren und zerschneiden, so arsenicieren sie sich nur auf der Oberfläche, in welchem Falle man die einmal arsenicierte Substanz im Mörser zerstückelt und nochmals mit halb soviel Arsen, als zuerst, behandelt. Mangel an Arsen gibt sich durch grosse Strengflüssigkeit der Probe zu erkennen.

Behuf der Arsenicierung wird die gut geröstete Probe oder von nicht gerösteten Substanzen 1 Probiercentner, oder bei fein zu zertheilenden Legierungen ½ Probiercentner mit 1 Probiercentner metallischen Arsens (pag. 122) vorsichtig damit zusammengerieben und in einer bedeckten Bleitute unter der rothglühenden geschlossenen Muffel so lange (8—10 Minuten) erhitzt, bis keine, zuweilen brennende Arsendämpfe mehr entweichen. Man lässt alsdann die Tute bei aufliegendem Deckel erkalten und erhält je nach der Leichtschmelzigkeit der Arsenmetalle entweder ein geschmolzenes Korn oder nur eine gesinterte Masse. Dieselbe enthält in Folge der reducierenden Einwirkung des Arsens auf die Metalloxyde und der nachherigen Verbindung mit den hergestellten Metallen: $Cu^4 As$, $Pb^4 As$, $Co^2 As$, $Ni^2 As$ und $Fe^2 As$. Ein Theil des Eisenoxyds bleibt als Oxyduloxyd zurück, schwefelsaures Bleioxyd wird in Schwefelblei, antimonige Säure und Wismuthoxyd in Arsenantimon und Arsenwismuth umgewandelt; Zinkoxyd bleibt unverändert.

Eisenfreien oder eisenarmen Substanzen setzt man vor dem Arsenicieren 1—6 Procent Eisenfeile zu, falls Eisen nicht bei der nachfolgenden Operation durch die Abscheidung von Blei oder Wismuth in die Probesubstanz kommt. Durch einen solchen Eisenzusatz wird beim demnächstigen Schmelzen mit Borax einer zu frühen Verschlackung des Kobalts vorgebeugt.

3. Vereinigung der gebildeten Arsenmetalle zu einem Korne bei gleichzeitiger Ausscheidung des Wismuths, Bleies und Antimons, sowie der Verschlackung erdiger Bestandtheile. Bei einem Gehalte an Blei thut man zu der Probe in der Tute, wenn letztere beim Glühen ohne Risse geblieben ist und einen hellen Klang gibt, (andernfalls muss eine neue Tute genommen werden) 10—20 Pfund dicken Eisendraht (pag. 177) zur Abscheidung des Bleies

aus dem Schwefel- und Arsenblei, überschüttet beides mit einem Gemenge von 2 Centner schwarzem Fluss (oder Pottasche und Mehl) und $\frac{1}{2}$—1 Centner Boraxglas (von letzterem um so mehr, je weniger Erden vorhanden sind, damit hinreichend Schlacke entsteht und der schwarze Fluss sich nicht mit dem als Decke dienenden Kochsalze vereinigt und so zur Schlackenbildung wenig beiträgt) und bedeckt das Ganze mit etwa 3 Centner gereinigtem Kochsalz, auf welches noch ein Stückchen Kohle kommt. Die Probe wird etwa bei Kupferschmelztemperatur einer 25—30 Min. langen, allmählig wachsenden Hitze im Muffelofen oder einer etwas längeren im Windofen ausgesetzt, wenn erst nach dem In-Brand-Gerathen sämmtlicher Kohlen die erforderliche Hitze vorhanden ist.

Bei einer gut gerathenen Probe findet sich nach dem Erkalten und Aufschlagen der Tute unter einer gut geflossenen, schwarzen oder dunkelgrünen, glasigen Schlacke, über welcher sich die geschmolzene hellgraue, nicht anders gefärbte Kochsalzdecke befindet, ein Korn von Arsenmetallen, an welchem unter- oder seitwärts sich metallisches Blei ausgeschieden hat. Eine rothe Schlacke und Kochsalzdecke deutet auf verschlacktes Kupfer. Das Blei wird entweder mit der Kneifzange losgemacht, oder, wenn dies nicht gut geht, mit einem Messer abgeschnitten oder das spröde Arsenmetallkorn im Stahlmörser (Taf. IV. Fig. 80) zerkleint und das Blei davon befreit. Man wickelt in solchem Falle die zerkleinten Arsenmetalle, mit einigen Probierpfunden Kolophonium vermengt, fest in ein Papier. Das Kolophonium schützt beim demnächstigen oxydierenden Schmelzen zur Verschlackung des Arseneisens die andern Arsenmetalle auf diese Zeit vor einer möglichen theilweisen Oxydation.

Die Abscheidung des Bleies geschieht so genau, als dies nach einer trockenen Probe überhaupt möglich ist. Dasselbe enthält nur Spuren von Kupfer, fast alles im Probiergute enthaltene Silber und, wenn Wismuth und Antimon vorhanden waren, auch diese Metalle, welche dasselbe spröde machen.

Bei Abwesenheit von Blei und Anwesenheit von Wismuth wird letzteres zwar auch durch den Eisenzusatz abgeschieden, dasselbe lässt sich aber wegen seiner Sprödigkeit von den

Arsenmetallen nicht trennen. In solchem Falle setzt man der Probe vor dem Arsenicieren 10—20 Pfund Kornblei und beim Schmelzen 15—25 Pfund Eisen zu, wo sich dann das Wismuth mit dem Blei ausscheidet und dessen Übergewicht den Wismuthgehalt ungefähr anzeigt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass ungefähr 4 Procent Blei beim Schmelzen verloren gehen.

Man kann auch das Blei und Wismuth auf nassem Wege trennen. Man löst das ausgeplattete Korn in Salpetersäure auf, dampft die Lösung mit Schwefelsäure fast zur Trockne, setzt Wasser hinzu und filtriert das schwefelsaure Bleioxyd ab. Dasselbe wird geglüht, gewogen und daraus der Bleigehalt berechnet. Aus der schwefelsauren Lösung fällt man das Wismuth durch kohlensaures Ammoniak aus, bringt den Niederschlag aufs Filter und reduciert denselben nach dem Aussüssen und Trocknen mit 1 Probiercentner schwarzem Fluss bei einer Kochsalzdecke in einer Bleitute, welche etwa $^1/_4$ Stunde unter der Muffel erhitzt wird.

Auch bei einem bedeutenden Antimongehalt wird ein solcher Bleizuschlag zur Entfernung des Antimons erforderlich.

3. Abscheidung des Arseneisens und des Zinks von den Arsenmetallen des Kobalts, Nickels und Kupfers durch ein oxydierendes und solvierendes Schmelzen mit Borax auf dem Gaarscherben. Die Arsenmetalle werden auf einen mit glühenden Kohlen umgebenen, mit 50—75 Pfund Boraxglas versehenen, fast weissglühenden Scherben (Taf. III. Fig. 65) aufgesetzt und bei möglichst hoher Temperatur und geschlossener Muffelmündung rasch, damit sich kein Arsenkupfer oxydiert und Kupfer verschlackt wird, ins Treiben gebracht. Dann wird die Muffel theilweise geöffnet, die eine dampfende blanke Oberfläche zeigende Probe der Muffelmündung etwas näher gezogen und die Temperatur so hoch gehalten, dass sich auf dem Korne kleine, in den Borax übergehende Oxydhäutchen bilden. Bei zu hoher Temperatur bleibt das Korn blank und bei zu niedriger Temperatur oder, wenn zu viel Luft zutritt, überzieht sich dasselbe mit einer dicken Oxydhaut und man erkennt dann den Fortgang des Processes nur an dem fortwährenden Zucken. Überzieht sich das Metallkorn, ohne dass die Temperatur erniedrigt wurde, mit einer Kruste,

so ist, z. B. bei eisenreichen Substanzen, Mangel an Borax vorhanden. Man nimmt dann die Probe aus dem Feuer, schlackt nach dem Erkalten das Korn aus und setzt dasselbe auf einen neuen, mit Borax versehenen Gaarscherben. Dasselbe muss geschehen, wenn die Probe etwa erstarren sollte, was übrigens thunlichst zu vermeiden ist. Das Arseneisen ertheilt bei seiner Auflösung als basisch arsensaures Eisenoxyduloxyd und Eisenoxyduloxyd, unter Entlassung von Arsen, dem Borax eine graue bis schwarze Farbe, und das erstere Salz scheidet sich zum Theil in kupferrothen Blättchen auf der Oberfläche der Schlacken, welche dadurch strengflüssiger werden, aus. Mit dem Arseneisen werden auch Zink und Antimon verschlackt, theilweise aber auch verflüchtigt. Ist das Eisen fast ganz aufgelöst, so nimmt man zuerst am untern Rande der Probe blanke Stellen wahr, und so wie dieselben grösser werden, nimmt man die Arsendämpfe ausstossende Probe als vollendet heraus. Man ist dann sicher, dass sich kein Kobalt, Nickel und Kupfer verschlackt hat, was auch die grüne Färbung der Schlacke anzeigt. Das im Korne noch vorhandene wenige Eisen wird bei der nächsten Operation vollends abgeschieden.

Man lässt die aus dem Ofen genommene Probe etwas erkalten und kühlt sie dann rasch ab, indem man den Scherben erst auf Wasser hält und ihn dann rasch durch dasselbe hindurchzieht. Durch einige leichte Hammerschläge lässt sich das Korn entschlacken.

5. Verflüchtigung des bei den Arsenmetallen noch vorhandenen überschüssigen Arsens. Um die Arsenmetalle in die constanten Verbindungen von $Co^4 As$, $Ni^4 As$ und $Cu^6 As$ zu verwandeln, setzt man das Korn mit ½—1 Probierpfund Boraxglas in Papier gewickelt auf eine Kohlencapelle (Taf. IV. Fig. 76, 77), welche in der Muffel bereits zum Weissglühen erhitzt ist. Man schmilzt bei geschlossener Muffel möglichst rasch ein und befördert dies wohl dadurch, dass man die Hälfte der Capelle mit einer glühenden Kohle bedeckt. Sobald das Metall eine glühende Oberfläche zeigt und dampft, so lässt man Luft bei einer mässigen Temperatur so lange zutreten, bis die Dampfentwickelung, namentlich beim Herausnehmen der Probe,

fast aufgehört hat, die Verbindung selbst bei starker Hitze das Bestreben zeigt, sich mit einem Oxydhäutchen zu überziehen und das Korn bei einem vorwaltenden Kobalt- oder Nickelgehalte bald mit matter, schwarzer Oberfläche erstarrt. Bei noch starkem Dampfen wird die Capelle nochmals in den Ofen gebracht.

Der geringe Boraxzusatz soll neben einer Verschlackung der noch vorhandenen wenigen Eisentheilchen das sich bei nicht hinreichend hoher Temperatur leicht bildende Häutchen von arsenigsaurem Kobaltoxydul wegnehmen, welches die Verflüchtigung des Arsens verhindern würde. Das aufgelöste Kobaltsalz reduciert sich in Berührung mit Kohle wieder zu Arsenkobalt. Sollte bei zu weit sinkender Temperatur das Häutchen zu einer Kruste anwachsen, so muss das Korn nebst Kruste in einer Probiertute mit 1 Centner Boraxglas, 10—15 Pfund Arsen und etwa 2 Centner schwarzem Fluss unter einer Kochsalzdecke bei aufgelegtem Kohlenstückchen wieder in den früheren Zustand gebracht werden.

Enthielt das Korn viel Arsenkupfer und wenig Arsennickel und Arsenkobalt, z. B. bei nickelhaltigem Schwarzkupfer, so darf die Erhitzung auf der Kohlencapelle nur eine ganz kurze Zeit und bei niedriger Temperatur geschehen, weil das entstehende $Cu^6 As$ leicht einen Theil Arsen abgibt und dann den Nickelgehalt zu niedrig finden lässt.

Sind die Anzeichen der Beendigung der Arsenverflüchtigung vorhanden, so nimmt man die Capelle heraus und lässt etwas erkalten. Dabei werden gewöhnlich noch einige Arsendämpfe ausgestossen. Man kühlt sodann das mit der Pincette ausgehobene Metallkorn nebst Boraxschlacke, welche grünlich bis bläulich gefärbt ist, mit einigen Tropfen Wasser ab, worauf sich beide leicht trennen lassen. Das Korn, welches jetzt aus den constanten Verbindungen von $Co^4 As$, $Ni^4 As$ und $Cu^6 As$ besteht, wird gewogen.

6. Bestimmung des Kobaltgehaltes. Das in Papier gewickelte Korn wird in einem in der stark rothglühenden Muffel mit Kohlen umlegten, fast weissglühenden Gaarscherben, auf welchem vorher 10—30 Pfund Boraxglas eingeschmolzen sind, bei geschlossener Muffelmündung zum Treiben gebracht und

dann der Scherben nahe an die theilweise geöffnete Muffelmündung gerückt. Bei einer passenden Temperatur bleibt die Oberfläche des Metallkornes blank, ohne gerade zu spiegeln, es bildet sich dabei viertel arsenigsaures und auch arsensaures Kobaltoxyd, welches augenblicklich vom Borax verschlackt wird. Das Erscheinen eines apfelgrünen Häutchens von basisch arsenigsaurem Nickeloxyd gibt bei richtig geleiteter Temperatur das Verschlacktsein des Kobalts und somit die Beendigung dieser Operation zu erkennen. Anfangs erscheinen auf dem blanken Könige einige ganz kleine Schüppchen, welche schnell über die Oberfläche ziehen, dann entstehen grössere Schuppen. Um von dem vollständigen Verschlacktsein des Kobalts überzeugt zu sein, lässt man erstere in den Borax gehen. Unterbricht man den Process zu früh, so erstarrt das herausgenommene Korn mit einem schwarzen Überzuge und muss dann nochmals mit Boraxglas behandelt werden.

Bei zu niedriger Temperatur überzieht sich das ganze Korn im Ofen mit Oxyd, welches zu einer unbeweglichen Kruste werden kann. Bei zu hoher Temperatur bleibt die Oberfläche noch blank, wenn schon eine Verschlackung von Nickeloxyd eingetreten ist. Kleine Körner überziehen sich zuweilen, wenn man bei möglichst niedriger Temperatur treibt, mit einem Mal mit dem grünen Häutchen.

Die Schlacke ist blau; erscheint dieselbe dunkelviolett, so ist Nickel verschlackt, indem diese Farbe durch das Blau des Kobalts und das Braun des Nickels entstand.

Bei Mangel an Kobalt entsteht auf der kurze Zeit blank gewordenen Oberfläche sofort das grüne Häutchen bei einer bräunlichen Färbung der Schlacke. Ist viel Kobalt vorhanden, so muss man wohl mehrere Male frischen Borax anwenden.

Nach Vollendung der Verschlackung kühlt man die Probe mittelst Wassers, entschlackt und wiegt das Korn. Die Differenz ist $Co^4 As$ mit 61,1 Procent Kobalt.

Enthielt das Korn kein Kupfer, so wiegt man dasselbe als $Ni^4 As$ mit 61 Procent Nickel aus und damit ist die Probe fertig.

7. **Bestimmung des Nickel- und Kupfergehaltes.** Nach Abscheidung des Co^4As bleibt eine Verbindung von Ni^4As und Cu^6As zurück, aus welcher sich zwar — wenn man das Korn mit Borax in der vorhin angegebenen Weise so lange behandelt, bis sich kein grünes Nickelhäutchen mehr bildet — das Ni^4As entfernen lässt, allein es verliert dabei auch das Arsenkupfer einen Theil seines Arsengehaltes, so dass keine constante Arsenverbindung zurückbleibt. In Folge dessen kann der Nickelgehalt nicht sofort aus dem Verluste berechnet, sondern das zurückbleibende Korn von Arsenkupfer muss nach dem älteren Verfahren durch Einschmelzen in einer Kohlencapelle von seinem Arsengehalt befreit werden. Man schmilzt bei geschlossener Muffel rasch ein, rückt nach dem Antreiben die Capelle der theilweise zu öffnenden Muffelmündung nahe und erhält eine Temperatur, wie beim Silberabtreiben, so lange, bis sich auf der blanken Oberfläche stellenweise dünne Häutchen von basisch arsenigsaurem Kupferoxyd erzeugen. Dann wird eine gesteigerte Temperatur so lange unterhalten, bis das Korn die blaugrüne Farbe des reinen Kupfers annimmt und die sich bildenden Häutchen sich nicht mehr seitwärts, sondern nach oben begeben. Nach dem Abkühlen und Entschlacken muss das Kupferkorn dehnbar sein und oberflächlich etwas Kupferoxydul enthalten. Man berechnet alsdann das gefundene Gewicht des Kupfers auf Cu^6As (71,7 Cu entsprechen 100 Cu^6As), zieht das gefundene Gewicht von dem bekannten ursprünglichen Gewichte der Arsenmetalle des Nickels und Kupfers ab, und erhält so das Ni^4As, aus dem sich der Nickelgehalt berechnen lässt.

Bei viel Nickel und dessen langsamer Oxydation und Auflösung im Borax ist die vorstehende Trennungsmethode zeitraubend, weshalb man sich besser des neueren Freiberger Verfahrens bedient, welches dem von Plattner angegebenen Löthrohrprobierverfahren analog ist.

Auf einem mit vorher entwässertem und geschmolzenem Phosphorsalz versehenen Gaarscherben bringt man die mit dem 2—3fachen Gold oder Silber in ein Papier gewickelten Arsenmetalle, Ni^4As und Cu^6As, zum Treiben. Gold ist dem Silber vorzuziehen, weil dasselbe leichter rein zu erhalten ist. Die

Verschlackung des Arsennickels geschieht bei trüber Oberfläche des Kornes, und dessen Blankwerden zeigt die Abwesenheit des Nickels an. War der Zusatz vom Gold oder Silber bedeutend, so bleibt die Probe blank, sonst überzieht sich dieselbe mit einer Kupferoxydulhaut, dann treten aber die übrigen Kennzeichen der Gaare ein. Kurz vor dem Erscheinen derselben zeigen sich Arsenflämmchen und das Rauchen des in die Schlacke gehenden Königs hört mit dem Gaarwerden auf. Das Phosphorsalz wirkt kräftiger als Borax und bei der schwierigen Verschlackbarkeit des Arsennickels sind mehrmalige Zusätze davon erforderlich. Gegen das Ende der Operation nimmt man zur schnelleren Verflüchtigung des Arsens wieder Borax. Das Kupfer zeigt sich in Verbindung mit Gold oder Silber frei von Arsen, und das Mehrgewicht des Goldes oder Silbers ergibt den Gehalt an Kupfer. Die weitere Berechnung zur Ermittelung des Nickelgehaltes gegeschieht auf die vorhin angegebene Weise. Bei der nicht sehr verschiedenen Oxydationsfähigkeit des Nickels und Kupfers ist die Trennung ohne Gold oder Silber viel schwieriger, die Verschlackung geht dabei viel langsamer, ein kleines Kupferkorn wird durch den Goldzusatz vergrössert und das Austreiben des Arsens auf der Kohlencapelle gespart. Man gibt den Nickel- und Kobaltgehalt durch alle Gehaltsstufen von 1 zu 1 Pfund an.

Modification der Probe. Von der Beschaffenheit des Probiergutes hängt es ab, ob sämmtliche oder nur einzelne Operationen des vorstehenden Probierverfahrens auszuführen sind, namentlich ist zu berücksichtigen, ob man ein schwefelfreies oder schwefelhaltiges Probiergut oder eine Legierung hat, ob eins oder mehrere der Metalle Blei, Wismuth, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer fehlen u. dgl.

§. 105. Bestimmung des Nickels auf nassem Wege.

Verfahren. 1. Methode von Phillips. Enthält das Probiergut Arsen, so muss es einer vorgängigen genauen Abröstung unter der Muffel, zuletzt mit Kohlenpulver oder Graphit, unterworfen werden, bis alles Arsen möglichst entfernt ist. Da jedoch der Arsengehalt nie ganz durch Röstung beseitigt werden kann, so muss die völlig todtgeröstete Probe, bei der ganz wesentlich aller

zugesetzte Kohlenstaub vollständig wieder verbrannt sein muss, noch einem oxydierenden Schmelzen mit Salpeter und Pottasche unterworfen werden, um alles zurückgebliebene Arsen dadurch in leicht im Wasser lösliche arsenig- und arsensaure Salze zu verwandeln.

Zu der Röstung hat man sich einen (oder, ist der Nickelgehalt sehr geringe, zwei) Probiercentner des fein aufgeriebenen Probiergutes abgewogen .Nach der Röstung wird wieder gewogen, um die Menge der Zuschläge beim Schmelzen bestimmen zu können. Man berechnet die Zuschläge so, dass auf 100 Theile abgerösteter Substanz 40 Theile Salpeter und 40 Theile Pottasche kommen, mengt Alles genau zusammen und glüht es in einem Thontiegel, der etwa nur zum dritten Theile bis halb damit angefüllt sein darf, unter der Muffel oder auch bei aufgelegtem Deckel im Tiegelofen $1/2$—$3/4$ Stunden lang in allmählig steigender starker Rothglühhitze. Bei der angegebenen Menge der alkalischen Zuschläge wird die Probe nur gefrittet und gebacken, aber nicht geschmolzen sein. Ein Schmelzen wird vermieden, damit sich die Masse leicht mit kochendem Wasser aus dem Thontiegel aufweichen und ohne Verlust wegnehmen lässt. Es schadet nichts, wenn bei dem Wegnehmen der Masse aus dem Tiegel auch kleine Mengen der Tiegelmasse mit weggeschabt werden, da sich diese doch bei der nachfolgenden Behandlung in Säuren nicht auflösen. Die Masse wird auf ein Filter gebracht und so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende nicht mehr alkalisch reagiert.

Hierdurch wird, wenn die vorgängige Röstung möglichst vollständig war, der letzte Arsengehalt bis auf höchst unbedeutende Spuren aus dem Probiergute entfernt, auch wird durch das Wasser wohl von etwa vorhandenen Säure gebenden Metallen mit weggenommen. Das ausgelaugte Probiergut wird so weit getrocknet, dass es mit dem Filter zugleich, ohne letzteres zu zerreissen, aus dem Trichter weggenommen werden kann und hierauf mit Königswasser, welches sehr starke Portionen Salpetersäure enthält, unter öfterem Umrühren anhaltend digeriert, bis sich nichts mehr auflösen will. Enthielt das Probiergut, welches jedoch nur in wenigen Fällen vorkömmt, kein Arsen,

so ist die Röstung und das Glühen mit Salpeter nicht nöthig und es wird sogleich mit Königswasser behandelt.

Man vermeidet einen grossen Säureüberschuss, muss aber das Digerieren zuletzt bis zum Kochen der Flüssigkeit steigern, um sicher zu sein, alles im Probiergut enthaltenes Eisen bis zu Oxyd oxydiert zu haben. Man kann sich dadurch, dass dieses erreicht sei, noch überzeugen, wenn man einen Tropfen der Lösung mit einem Glasstabe wegnimmt und in eine kleine Menge Eisenkaliumcyanid (rothes Blutlaugensalz) bringt. So lange dadurch noch eine bläuliche Färbung hervorgerufen wird, ist noch Eisenoxydul in der Flüssigkeit enthalten und muss solche noch länger mit Salpetersäure digeriert oder ein Zusatz von chlorsaurem Kali gegeben werden. Bliebe Eisenoxydul in der Lösung enthalten, so würde sich ein Theil davon bei der späteren Behandlung der Probe mit Ätzammoniak auflösen und dadurch ein falsches Resultat herbeiführen.

Die gewonnene Auflösung wird abfiltriert und der Rückstand vollständig mit Wasser ausgelaugt. Lösung und Aussüsswasser werden vereinigt weiter behandelt.

Enthielt das Probiergut Kupfer, so ist solches mit in die Auflösung gegangen und muss aus dieser jetzt erst durch eine Zwischenarbeit durch metallisches Eisen abgefällt werden. Zu diesem Zwecke wird die saure Lösung, die jetzt nicht alles Eisen als Oxyd zu enthalten braucht, durch reine Pottaschenlösung zur Beseitigung der Salpetersäure neutralisiert, mit Salzsäure wieder angesäuert und dann ein blanker Eisenstab hineingestellt, bis alles Kupfer abgefällt ist. Hierauf wird die kupferfreie Lösung wieder abfiltriert, das Kupfer ausgewässert und das in ersterer enthaltene Eisenoxydul bis zu Oxyd oxydiert. Dieses kann entweder durch ein Aufkochen mit Salpetersäure geschehen oder durch einen Zusatz von chlorsaurem Kali, welches man, um eine zu heftige Wirkung zu vermeiden, in kleinen Krystallen nach und nach in die Flüssigkeit einträgt.

In die Lösung wird von einer erwärmten Pottaschensolution so lange zugesetzt, bis dadurch kein weiterer Niederschlag mehr entsteht. Dieser Niederschlag kann sehr verschieden zusammengesetzt sein; er enthält aber alles Nickel und Kobalt, welches

im Probiergute enthalten war und ist frei von Kupfer, dagegen enthält er noch alles Eisenoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd und Zinkoxyd, welches nach der Röstung etwa noch zurückblieb.

War Antimon im gerösteten Probiergute noch enthalten, so wird solches, musste man des Kupfers wegen die obige Zwischenarbeit einschalten, grösstentheils zugleich mit dem Kupfer und zwar theils metallisch, theils als Antimonoxyd abgefällt sein, die letzten Reste des Antimonoxydes sind dann noch durch die Pottasche abgefällt. Fiel die Zwischenarbeit weg, so wird alles Antimonoxyd durch die Pottasche niedergeschlagen. Hätte man Grund, einen Urangehalt im Probiergute anzunehmen, so könnte man das kohlensaure Kali bei der Abfällung des Niederschlags in solchem Uberschusse anwenden, dass sich in diesem das Uranoxyd wieder auflöst.

Der durch Pottaschenlösung erhaltene Niederschlag wird auf dem Filter gesammelt, vollständig mit Wasser ausgesüsst und noch feucht sammt dem Filter in ein Becherglas gebracht, hierin mit Ätzammoniak, dem man, ist viel Kobalt vorhanden, etwas Salmiaklösung zusetzt, übergossen und so lange bei öfterem Umrühren damit maceriert, als ein neuer Zusatz davon noch etwas aus ihm auszuziehen vermag. Man vermeidet jedoch jeden unnützen Uberschuss desselben und hält das Becherglas durch eine Glasplatte bedeckt.

Durch das Ätzammoniak wird das Nickel-, Kobalt- und Zinkoxyd, welches der Niederschlag enthielt, aufgelöst und es bleiben bei lange genug fortgesetzter Behandlung mit Ätzammoniak nur so geringe Mengen davon ungelöst, dass solche für die dokimastische Probe vernachlässigt werden können. Die gewonnene, mehr oder weniger rein blau gefärbte Lösung wird abfiltriert, der Rückstand mit Wasser, — welches vorher lange genug gekocht hat, um von aller atmosphärischen Luft befreit zu sein, — ausgewässert und die Lösung noch mit eben solchem Wasser verdünnt und zwar um so stärker, je mehr Kobalt vorhanden ist. Sie wird hierauf in eine verkorkbare Flasche gebracht und so lange Ätzkali hinzugegeben, bis durch einen weiteren Zusatz desselben kein Nickeloxydhydrat mehr abfällt, die blaue Farbe

verloren gegangen und eine hell- oder dunkelrothe Lösung von Kobaltoxyd entstanden ist. Während des Absetzens des Niederschlages hält man die Flasche verkorkt, um zu verhüten, dass sich durch die Luft (weshalb man auch ausgekochtes Wasser nimmt) ein etwaiger Gehalt an Kobalt durch höhere Oxydation aus der Ammoniaklösung als Kobalthyperoxyd mit abscheide. Je mehr die Auflösung verdünnt ist, desto weniger leicht oxydiert sich das Kobaltoxyd höher. Je grösser die Menge des Ammoniaks in der Lösung, desto mehr Kali muss man zusetzen; bei wenig Nickel entsteht erst nach einiger Zeit ein Niederschlag. Je mehr Kali und Salmiak man anwendet, um so reiner ist der Niederschlag von Kobaltoxyd.

Das abgesetzte Nickeloxydhydrat wird entweder mit heissem Wasser decantiert oder auf einem Filter gesammelt, ganz anhaltend und vollständig mit heissem Wasser ausgewässert, getrocknet und nach vorsichtigem Einäschern des Filters geglüht und gewogen. Aus dem erhaltenen Nickeloxyde wird der Gehalt an metallischem Nickel im Probiergute berechnet. 100 Nickeloxyd enthalten 78,7 Nickel.

Will man die Anwendung des Schwefelwasserstoffgases in der gewöhnlichen Probierkunst gestatten, so kann man noch anders verfahren. Das Probiergut wird dann, es mag Arsen enthalten oder nicht, sogleich ungeröstet mit Königswasser zersetzt und darauf sehr anhaltend und lange ein Strom von Schwefelwasserstoffgas (Taf. IV. Fig. 90—92) durchgeleitet, bis alles Antimon, Arsen und Kupfer abgefällt ist. Die rückbleibende Lösung wird filtriert, der Rückstand mit kaltem Wasser ausgesüsst, dann erstere erwärmt, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist, der ausgeschiedene Schwefel abfiltriert, ausgesüsst, darauf alles in der Lösung enthaltene Eisen auf obige Art bis zu Oxyd oxydiert, dann durch Pottaschenlösung abgefällt und der ausgesüsste Niederschlag ganz so mit Ätzammoniak weiter behandelt, wie oben angegeben wurde. Die Anwendung des Schwefelwasserstoffs bleibt aber für den Probierer stets ein Übelstand und ausserdem gehört Arsen gerade zu den Körpern, bei denen die Abfällung durch Schwefelwasserstoff mehr Vorsicht, als bei andern Metallen nöthig macht.

Die nach der Abfällung des Nickels zurückgebliebene ammoniakalische Lösung wird, ist Kobalt vorhanden, mehr oder weniger röthlich gefärbt erscheinen. Wie aus ihr der Kobaltgehalt gewonnen werden kann, wird bei der Probe auf Kobalt erörtert werden.

Geben gleich die Scheidungsmethoden von Liebig und Rose genauere Resultate, als die vorstehende von Phillips, so ist letztere doch als dokimastische Probe genügend.

Abscheidung eines Zinkgehaltes aus dem Nickeloxyd.

Sollte in dem Probiergute eine so grosse Menge Zink enthalten sein, dass sie durch die Röstung nicht zu entfernen stand (was durch den bekannten Löthrohrversuch auf Zink mittelst Kobaltsolution leicht zu ermitteln ist), so kann das ausgebrachte Nickeloxyd noch Zinkoxyd enthalten, während der grössere Theil des Zinkoxydes in der Kobalt haltenden Lösung durch Ätzkali aufgelöst zurückbleiben wird.

In diesem Falle [1]) wird das gewogene Nickeloxyd mit völlig reinem Zucker (der beim Verbrennen keine Asche zurücklassen darf, weshalb man Zucker in Alkohol auflöst und umkrystallisieren lässt) vermischt und in einem kleinen, mit einem Deckel versehenen, feuerfesten Thontiegel oder besser Porzellantiegel gebracht, der Thon- oder Porzellantiegel in einen grösseren Tiegel (etwa eine Eisensteinstute) gestellt und mit diesem vor dem Gebläse oder im stärksten Tiegelofenfeuer eine Stunde lang weiss geglüht. Anfänglich muss die Hitze sehr gelinde sein und ganz allmählig steigen, damit der Zucker erst verkohlt. Nickel- und Zinkoxyd werden reduciert. Ersteres bleibt metallisch mit Kohle verbunden zurück und das Zink raucht vollständig weg. Das metallische Nickel wird gewöhnlich nur schwach zusammenhängen. Es ist am genauesten, das kohlehaltige Nickel nicht zur Gewichtsbestimmung zu benutzen, sondern es in Salpetersäure aufzulösen, die Lösung sehr vorsichtig, am besten im Wasserbade, zur Trockne zu dampfen und das salpetersaure Nickeloxyd bei langsam steigender, zuletzt starker Glühhitze zu zersetzen.

Hat man jeden mechanischen Verlust vermieden, so ent-

---

[1]) Berzelius' Jahresbericht XXI., Heft II., pag. 143 in Wöhler's Übersetzung oder Erdmann's Journ., Bd. XXV., pag. 260.

spricht der Gewichtsverlust, welchen das Nickeloxyd, das man jetzt gereinigt zurück gewinnt, erlitten hat, genau dem weggetriebenen Zinkoxyde. Aus dem gefundenen Gewichte des reinen Nickeloxydes wird der Gehalt an metallischem Nickel berechnet.

2. Modification der Phillipsschen Methode zur Beseitigung eines Eisen- und Nickelgehaltes. Enthält das Probiergut viel Eisen, so wird aus dem durch kohlensaures Kali erhaltenen Niederschlag das Nickel durch Ammoniak nur unvollständig ausgezogen und ist deshalb eine vorherige Beseitigung des grössten Theiles des Eisens räthlich. Man glüht zu diesem Zwecke 1 Probiercentner der Substanz, wenn sie hinreichend Schwefel enthält, für sich, oder bei Mangel an Schwefel mit einem Zuschlage von Schwefelkies in einem bedeckten Porzellantiegel, wobei das anwesende Arsen zum grössten Theile wegraucht, meist vollständiger, als bei einer Röstung. Gleichzeitig verwandeln sich die vorhandenen Metalle in Schwefelungen. Wird nun die geglühte und gepulverte Substanz mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so löst sich das Schwefeleisen meist auf, während Schwefelkobalt und Schwefelnickel nur wenig angegriffen und dadurch concentriert werden. Durch Digestion des von Säure befreiten Rückstandes mit Schwefelnatriumlösung (pag. 221) lässt sich das noch vorhandene Schwefelarsen ausziehen. Man filtriert, löst den nickel- und kobaltreichen Rückstand in Königswasser und verfährt, wie vorhin (pag. 446) angegeben.

Dreizehnter Abschnitt.

Proben auf Kobalt.

§. 106. Allgemeines.

Erze.

Die hauptsächlichsten Kobalterze sind Speisskobalt (Co, Fe, Ni) As mit 15—28 Procent Co incl. Nickel; Glanzkobalt, $CoS^2 + Co\,As$ mit 35,5 Procent Co; Wismuthkobalterz, ein Gemenge von $(Co, Fe, Ni)^2\,As^3$ mit Wismuthglanz &c. mit

9,8 Co; schwarzer Erdkobalt, MnO^2, CoO, HO, Kobaltblüthe 3CoO, $AsO^5 + 8$ HO. Von untergeordneter Bedeutung sind Hartkobaltkies $Co^2 As^3$ mit 20,6 Co; Kobaltkies (NiS, CoS, FeS) [Ni^2 S^3, Co^2S^3 Fe^2, S^3] mit 11—22 Co und 32—42 Ni. Ausserdem findet sich das Kobalt in Speisen, Steinen, Schlacken &c.

Zweck der Proben.

Die Abscheidung des Metalles selbst ist weder Gegenstand der Hütten- noch Probierkunst. Die bei weitem häufigste und fast alleinige Anwendung des Kobalts besteht in der Benutzung des Kobaltoxydes als Blau-Färbungsmittel. Zu diesem Zwecke wird das Kobaltoxyd aus den Erzen entweder zuvor mehr oder weniger rein dargestellt und als Kobaltoxyd, auch wohl als Kobaltoxydsalz (z. B. mit Kohlensäure oder Phosphorsäure verbunden) in den Handel gebracht; oder man erzeugt aus dem vorbereiteten Erze durch Zusammenschmelzen mit Kieselerde (Quarz) und Pottasche ein blau gefärbtes Glas (Smalte, Eschel, Königsblau, Streublau, Heerdblau &c.). Zu diesem letzteren Zwecke wird die ohne Vergleich grössere Menge Kobalt verbraucht. Weit geringer ist der Verbrauch des Kobalts zu Ultramarin, Porzellanfarben &c. Die reinen Kobalterze selbst sind mitunter Handelswaare, dann auch wohl geröstete, oft mit Quarz bereits gemengte Erze (Zaffer, Safflore).

Untersuchungen zur Darstellung von Kobaltsalzen, Kobaltultramarinen, Porzellanfarben liegen ausser dem Bereiche der berg- und hüttenmännischen Probierkunst; diese erstreckt sich nur einmal auf die quantitative dokimastische Bestimmung des Kobaltoxydes in einem Erze, einer Speise &c., dann noch auf Proben zur Bestimmung der aus einem vorliegenden Probiergute zu erreichenden Menge Blaufarbenglas und auf Beurtheilung der Güte desselben.

Erstes Kapitel.

Bestimmung der Menge des aus einem Erze, einer Speise &c. darstellbaren Kobaltoxydes.

§. 107. Plattner's Methode auf trockenem Wege.

Dieselbe geht aus dem für die Bestimmung des Nickels (p. 434) angegebenen Verfahren hervor.

§. 108. Verfahren auf nassem Wege.

Verfahren.

Man bedient sich hierzu ganz des pag. 445 für die Untersuchung der Nickelerze angegebenen nassen Weges. Die mit Salmiaklösung versetzte ammoniakalische Lösung, aus welcher man das Nickeloxyd zuletzt durch Ätzkali, wie bei den Nickelproben angeführt wurde, abgefällt hat, enthält alles in dem Erze befindliche Kobaltoxyd in Auflösung und muss solches aus dieser abgeschieden werden.

Es ist gut, bei der Untersuchung eines Nickelerzes nicht zu versäumen, auf einen etwaigen Gehalt an Kobalt mit Rücksicht zu nehmen; stets muss man aber bei einer Probe auf Kobaltoxyd vor dessen Fällung die Abscheidung des Nickelgehaltes vorangehen lassen.

Zur Gewinnung des Kobaltoxydes aus der vom Nickeloxyde befreiten ammoniakalischen Lösung, welche mit den Aussüsswassern vom Nickeloxydhydrate vereinigt ist, kann man auf nachstehende Weise verfahren:

1. Man dampft sie fast ganz oder bis zur Trockne ein, wobei sich das Kobaltoxyd dann während des Verdunstens des Ammoniaks abscheidet. Es wird auf dem Filter gesammelt und sehr anhaltend mit heissem Wasser ausgewässert, um alles Ätzkali und alkalisches Salz wegzuschaffen, getrocknet und nach vorsichtigem Einäschern des Filters geglüht und verwogen. Dass sich während der Operation neben dem Kobaltoxyde etwas Kobaltsuperoxyd bildet, lässt sich nicht vermeiden und kann für die

dokimastische Probe unberücksichtigt bleiben. 100 Kobaltoxyd enthalten 78,7 Kobalt.

2. Zur genaueren Bestimmung versetzt man die ammoniakalische Lösung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, bis sich kein Niederschlag von Schwefelkobalt mehr bildet. Man lässt diesen schwarzen Niederschlag sich absetzen, bringt ihn auf ein kleines Filter und süsst ihn ganz vollständig mit einem Wasser aus, welchem man ein weniges Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt hat, um dadurch die Oxydation des Schwefelkobalts durch die Luft zu vermeiden. Sodann wird das Filter nebst Inhalt vollständig getrocknet, das Schwefelkobalt abgenommen, das Filter vorsichtig eingeäschert und der Rückstand zu dem Schwefelkobalt gethan. Dieses wird mit Schwefelsäure oder mit Königswaser so lange digeriert, bis sich alles Kobalt aufgelöst hat und nur Schwefel von ganz gelber Farbe zurückgeblieben ist. Die Auflösung wird mit Wasser verdünnt, filtriert und der Rückstand ausgesüsst und nun durch Ätzkalilösung das Kobaltoxyd abgefällt, filtriert, ausgesüsst, geglüht und gewogen.

Das unverbrannte Filter mit dem Schwefelkobalt darf nicht mit Königswasser digeriert werden, weil sich durch die Einwirkung desselben auf das Filter so viel organische Materie auflöst, dass diese die spätere vollständige Abfällung des Kobaltoxydes durch Ätzkali verhindert.

3. Kürzer, obgleich nicht so sehr zu empfehlen, ist es, das Schwefelkobalt unter der Muffel zu Kobaltoxyd zu verrösten und zuletzt wiederholt Kohlenpulver zuzusetzen, um allen Schwefel wegzubringen.

4. Es ist bereits beim Nickel angeführt, dass, wenn das Probiergut Zink enthielt, von diesem in der ammoniakalischen Lösung enthalten sein kann. In diesem Falle fällt dann das durch obige Methoden gewonnene Kobaltoxyd zinkoxydhaltig aus. Die Menge desselben wird genau auf dem für das Nickeloxyd angegebenen Wege bestimmt und weggeschafft (pag. 450).

Liebig's Methode.

Nach Liebig wird das durch Rösten von Arsen möglichst befreite Kobalterz mit Schwefelsäure behandelt, zur Trockne gedampft, der Rückstand geglüht und die geglühte Masse mit

heissem Wasser ausgelaugt, wobei eine Kobaltlösung erfolgt. Es beruht dieses Verfahren auf der Unzersetzbarkeit des schwefelsauren Kobaltoxyduls und der Zerlegbarkeit des schwefelsauren Eisen- und Nickeloxydes in gelinder Glühhitze. Hat sich Arsensäure gebildet, so bleibt dieselbe als arsensaures Salz, namentlich als arsensaures Eisenoxyd, ungelöst im Rückstand. Sollte viel Arsensäure vorhanden sein, so hält diese auch Kobalt ungelöst zurück, wenn sie kein Eisenoxyd mehr vorfindet. Es ist deshalb bei Mangel an Eisen räthlich, etwas Eisenvitriol und einige Tropfen Salpetersäure dem Kobalterz beim Lösen zuzusetzen.

Aus der Kobaltlösung wird das Kobaltoxyd entweder sofort durch Ätzkali in der vorhin angegebenen Weise abgeschieden, oder, wenn Kupfer, Antimon und Wismuth anwesend waren, erst nach Entfernung derselben durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung.

Statt der Behandlung mit Schwefelsäure kann auch ein Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali vorgenommen werden.

Diese Methode empfiehlt sich besonders zur Scheidung kleiner Mengen Nickel aus Kobaltverbindungen.

Für technische Zwecke genügen die angegebenen Methoden zur Bestimmung des Kobaltoxydes; genauere Resultate kann man nur durch Befolgung der Vorschriften der analytischen Chemie erhalten.

§. 109. Colorimetrische Kobaltprobe.

Verfahren.

Wenn es nur auf eine ungefähre Abschätzung des Gehaltes an Kobaltoxyd ankömmt und man es nur mit Erzen zu thun hat, welche mehr in der Quantität als der Qualität ihrer Bestandtheile variieren (z. B. mit Erzen von einer Lagerstätte), so lässt sich diese durch ein weit einfacheres Verfahren erziehen. Man richtet sich zu diesem Zwecke zwei Reihen von Musterflüssigkeiten her. Das Kobaltmineral sei z. B. Speisskobalt, dessen Gehalt man bereits durch eine dokimastische Probe bestimmt hat, so richtet man sich mehrere einzelne Posten vor; zu dem einen nimmt man reinen Speisskobalt, zu dem zweiten

95 Speisskobalt und 5 der gewöhnlichen Beimengungen, zu dem dritten 90 Speisskobalt und 10 der gewöhnlichen Beimengungen &c. Man wird diese Zusammensetzungen natürlich so wählen, wie man die Erze zu erwarten hat. Jeder Posten wird sehr genau vermengt und zusammengerieben, dann von jedem eine gleiche bestimmte Menge (30—50 Probierpfunde genügen) mit Königswasser so lange digeriert, bis keine weitere Einwirkung desselben mehr stattfindet. Die Lösung von jedem Posten wird abfiltriert, der Rückstand ausgewässert und nun zu sämmtlichen Lösungen so viel reines Wasser zugegeben, dass eine jede derselben ein gleiches Volum einnimmt. Von diesen Lösungen wird dann in Gläser gegossen, welche dieselbe gleiche Form haben, am besten mit rechtwinkeliger Basis und graden Seitenflächen (siehe Kupferproben pag. 225). Diese Lösungen bilden e i n e Reihe der Musterflüssigkeiten. Ferner wird von jedem Posten nochmals eine gleiche Menge wie vorhin abgewogen und vollständig durch Königswasser zersetzt. Zu den gewonnenen Lösungen wird Ätzammoniak in solchem Überschusse zugegeben, dass alles in ihm Lösliche aufgenommen wird. Diese ammoniakalischen Lösungen werden ebenfalls sämmtlich bis auf ein unter sich gleiches Volum mit Wasser verdünnt und von ihnen in Gläser wie oben gegossen, die dann luftdicht verschlossen aufbewahrt werden. Diese ammoniakalischen Lösungen geben die z w e i t e Reihe der Musterflüssigkeiten.

Soll nun der Gehalt eines Kobalterzes ähnlicher Art untersucht werden, so wird eine eben solche Gewichtsmenge von ihm abgewogen, wie man für die Herstellung jeder einzelnen Musterflüssigkeit verwandt hat (30—50 Probierpfunde), solche mit Königswasser zersetzt, die Lösung zu dem normalen Volum verdünnt und davon in ein gleichgeformtes Glas wie oben gegeben. Eine andere gleiche Gewichtsmenge der Probe wird mit Königswasser und Ätzammoniak behandelt, ebenfalls bis zum betreffenden Normalvolum verdünnt und auch davon in ein zugehöriges Normalglas gegeben. Durch eine Vergleichung der beiden so von der Probe erhaltenen Probeflüssigkeiten mit den Musterflüssigkeiten in Bezug auf Stärke und Reinheit der rothe

Färbung lässt sich nun zu einer ungefähren Abschätzung des Gehaltes an Kobaltoxyd ein genügendes Urtheil gewinnen.

Zweites Kapitel.

Proben auf Blaufarbenglas.

§. 110. Allgemeines.

Die Blaufarbenwerke pflegen sehr häufig aus der Zusammensetzung der Beschickung zu ihren verschiedenen Farbengläsern und der ganzen Darstellung derselben, so wie auch aus ihrem Probierverfahren ein Geheimnis zu machen.

Was man über die Proben auf Blaufarbenglas weiss, möchte etwa Folgendes sein:

Blaufarbenglas.

Unter Blaufarbenglas oder Smalte begreift man ein durch Zusammenschmelzen von Quarz, Pottasche und vorbereiteten Kobalterzen erhaltenes, in feines Pulver verwandeltes blaues Glas, von welchem je nach der Farbenschattierung und Kornfeinheit verschiedene Handelssorten (Königsblau, Streublau, Heerdblau, Eschel &c.) vorkommen. Das Smalteglas besteht demnach im Wesentlichen aus kieselsaurem Kali, nach Ludwig [1]) wahrscheinlich blau gefärbt durch $CoO, 2\,SiO^3 + KO, 2\,SiO^3$ und als zufällige Bestandtheile BaO, CaO, MgO, Al^2O^3, FeO, MnO, NiO, Fe^2O^3, CO^2, AsO^5 &c. enthaltend. Das Verhältnis von Kieselerde zum Kali ist so gewählt, dass die Gläser an der Luft nicht im geringsten feucht werden. Die Blaufarbengläser werden ausser durch Flusssäure und Schmelzen mit Alkalien und Reagentien nicht angegriffen, auch durch Umschmelzen für sich nicht verändert.

Zweck der Smalteproben.

Man will durch die dokimastische Probe entweder erfahren, wie stark die tingierende Kraft eines vorliegenden Probiergutes ist und wie rein und lieblich die Farbe selbst zu erreichen steht; oder man will untersuchen, wie viel von einem bereits im All-

---

[1]) Erdm., J. f. prakt. Chem., LI., 129.

gemeinen bekannten Probiergute zur Hervorbringung einer bestimmten Farbennuance erforderlich ist; oder man will zu diesem Zwecke das Gattierungsverhältnis zweier oder mehrerer Sorten Kobalterze ermitteln oder ähnliche Fragen lösen.

Tingierende Kraft des Kobaltoxydes.

a. Die tingierende Kraft des Kobaltoxydes ist so gross, dass 1 Theil Kobaltoxyd noch 240 Theile Glas erkennbar bläulich färbt. Je reiner das Kobaltoxyd von fremden Metalloxyden ist, um so reiner und schöner fällt die Farbe der Gläser aus; je weniger Kobaltoxyd zu einer bestimmten Glasmenge kömmt, um so lichter wird die Farbe und umgekehrt. Bei zu starkem Zusatze von Kobaltoxyd erscheint die Farbe fast schwarz. Der Gehalt an Kobaltoxyd in den Blaufarbengläsern des Handels ist sehr verschieden; häufig beträgt er etwa 8—18 Procent. Die Blaufarbengläser kommen in den verschiedensten Abstufungen der Farbenstärke und der mechanischen Feinheit in den Handel und werden danach verschieden bezeichnet. Brechen die Kobalterze nicht sehr rein, so werden sie im Grossen einer mechanischen Aufbereitung unterworfen, um fremde, auf die Färbung influierende Metallverbindungen, wie auch ähnlich wirkende erdige Mineralien abzuscheiden. Erdkobalte können direct verwandt werden, geschwefelte und arsenicierte Erze bedürfen einer vorherigen Röstung. Zu der Probe auf Blaufarbenglas kommen gewöhnlich nur reine oder bereits aufbereitete Kobalterze; sollte dieses jedoch nicht der Fall sein und die Probe ein ungenügendes Blaufarbenglas ergeben, so muss vor der Probe auch eine mechanische Aufbereitung (Abschlämmung &c.) im Kleinen vorgenommen werden.

Schönheit der Farbe.

b. Man weiss aus Erfahrung, dass geringe Mengen arseniger Säure oder Arsensäure die Schönheit der Farbe erhöhen, grössere Mengen derselben aber sie heller machen. Letzteres bewirken auch Blei- und Wismuthoxyd. Ein geringer Nickelgehalt macht die Farbe etwas dunkler, ein grösserer macht sie violett und schmutzig. Dieses gilt auch von Kupfer und Wolfram. Ein Eisengehalt zieht die Färbung ins Grünliche und ebenso sollen auch Mangan, Zink und Wismuth wirken. Am schädlichsten wirken Nickeloxyd, Eisenoxydul, Kupferoxyd und Manganoxyd, weniger schädlich

Manganoxydul, Eisenoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd. Erze, welche das Kobalt nicht oxydiert enthalten, müssen geröstet werden, da nur das Oxyd das Glas färbt. Die mit dem Kobalt zugleich vorkommenden Metalle werden bei diesem Rösten entweder gleichzeitig mit oxydiert oder sie bleiben bei nicht vollständiger Beendigung der Röstung durch das Vorhandensein des Arsens und Schwefels geschützt und bilden bei dem Schmelzen dann ein am Boden des Schmelzgefässes sich ansammelndes Korn einer Schwefel- und Arsenverbindung (Speise). Was sich von den vorhandenen fremden Metallen bei der Röstung oxydiert, geht mit dem gebildeten Kobaltoxyde in das Blaufarbenglas über und wirkt so auf die Schönheit der Farbe ein. Bei der Röstung wird namentlich Nickel später oxydiert, als Kobalt, auch ein Theil des Eisens und Wismuths. Es ist eine ganz bekannte Thatsache, dass oft ein bestimmter, mehr oder weniger vorgeschrittener Grad der Röstung eines Kobalterzes auf die Farbe des Glases einen wesentlichen Einfluss übt; manches Kobalterz färbt im rohen (z. B. manche Erdkobalte oder das Kobalt als Salz enthaltende Mineralien), manches im halbverrösteten und ein anderes im möglichst todtverrösteten Zustande das Glas am schönsten. Dieser Umstand erklärt sich durch das Mitvorkommen und die mehr oder weniger vorgeschrittene Oxydation fremder Metalle; man muss auf ihn bei Anstellung der Proben wesentlich Rücksicht nehmen. Das Verfahren bei der dokimastischen Probe ist dem Verfahren zur Darstellung der Blaufarbengläser im Grossen nachgebildet.

Rösten.

Man unterscheidet in Freiberg die verschiedenen Grade des Röstens folgendermassen: ein Rösten mit viel Rauch, indem man die Röstung unterbricht, wenn sich viel Rauch von arseniger Säure bildet; ein Rösten mit wenig Rauch; ein Rösten ohne Rauch und ein Todtrösten mit Kohlenstaub. Reine, so wie sehr eisenhaltige Erze geben im todtgerösteten Zustande das beste Glas, indem sich im letzteren Falle das Eisen in Oxyd verwandelt. Nickel und Kupfer enthaltende Erze darf man nicht zu stark rösten. Durch einen Zusatz von Arsen beim demnächstigen Schmelzen können die fremden Metalloxyde theilweise unschädlich gemacht werden, indem sich

das Arsen auf Kosten derselben oxydiert und sie in reduciertem Zustande in die Speise geben. Ein Zusatz von arseniger Säure ist bei manchen, namentlich Eisenoxydul enthaltenden Erzen, z. B. bei manchen Erdkobalten, vortheilhaft, indem dadurch das Eisen höher oxydiert wird.

Von wesentlichem Einfluss auf die Güte der Smalte ist noch die Feinheit des Kornes. Das Reiben der geschmolzenen Proben erfordert eine erfahrene Hand und das Schlämmen des Geriebenen ein geübtes Auge.

Probierverfahren.

Das allgemeine Verfahren zur Untersuchung eines Kobalterzes oder eines kobalthaltigen Hüttenproducts (Speise) auf Blaufarbenglas besteht darin, dass man 4—8 einzelne Posten des Probierguts, einen jeden 2—4 Probiercentner schwer, abwiegt. Der eine dieser Posten wird sogleich zum Schmelzen mit dem 3fachen seines Gewichts sehr fein geriebenem, eisen- und manganoxydfreien Quarze und dem $1\frac{1}{3}$—$1\frac{3}{4}$fachen seines Gewichts reiner Pottasche beschickt und genau vermengt. Der Pottaschenzusatz richtet sich theils nach der Reinheit derselben, theils nach der beabsichtigten leichteren oder geringeren Schmelzbarkeit des Farbenglases. Die beschickte Probe wird in einen thönernen Tiegel (Taf. III. Fig. 66) oder kleinen Glashafen gefüllt, der aus einem möglichst wenig Eisen- und Manganoxyd enthaltenden Thone angefertigt ist. Die anderen abgewogenen Posten des Probierguts werden, ein jeder einzeln auf einem Röstscherben, gemeinschaftlich unter die Muffel eines Probierofens gebracht und verröstet. Nach einiger Zeit (10—30 Minuten) beendigt man bei einem Posten die Röstung und nimmt ihn aus der Muffel fort; die übrigen Posten werden noch weiter geröstet. Nach wieder einiger Zeit (10—30 Minuten) entfernt man von neuem einen Röstscherben aus dem Ofen und röstet die übrigen Posten noch fort u. s. w., merkt aber für jeden die Zeit der gegebenen Verröstung an. Auf diese Art erhält man einzelne Posten des Probierguts, von denen der eine gar nicht, von den andern der eine immer stärker als der vorhergehende geröstet ist. Der im letzten Röstscherben enthaltene Posten wird völlig todt geröstet, wobei man entweder keinen Kohlenstaub anzuwenden pflegt, oder nach einem Kohlenzusatze sehr sorgfältig dahin zu sehen

hat, dass alle Kohle bis auf die letzten Reste verbrannt wird. Jeder Röstposten wird, unabhängig von dem bei der Röstung erlittenen Gewichtsverluste, mit dem 3fachen seines ursprünglichen Gewichtes Quarz und dem $1^1/_3$—$1^3/_4$fachen seines Gewichts Pottasche genau zusammengerieben und ebenfalls in einen Thontiegel wie oben gebracht. In den oben bezeichneten Fällen kann ein Zuschlag von metallischem Arsen oder arseniger Säure förderlich sein. Die Thontiegel werden sodann unter der Probiermuffel oder in einem sonst dazu passenden Ofen bei angehender Weissgluth geschmolzen, bis das Glas, gewöhnlich erst nach mehreren Stunden, vollständig in gleichmässigen Fluss gekommen ist. Nach dem Erkalten muss das Glas völlig gleichförmig sein und kein einzelnes Quarzkörnchen mehr bemerkt werden können. Man kann den Tiegel an der Luft erkalten lassen oder das Erkalten auch durch Abkühlen im Wasser (Schrecken) beschleunigen, da durch letzteres die Farbe nicht verändert wird und sich das Glas dann leichter zerkleinen lässt.

Die von den verschiedenen Posten erhaltenen Gläser werden einzeln in einem eisernen Mörser zerstossen und ihre Farbe sowohl unter sich, als mit besondern Musterfarbengläsern verglichen, welche man behuf dieser Proben vorräthig hält. Diese Mustergläser bestehen ganz gewöhnlich aus den verschiedenen Farbengläsern, welche die Blaufarbenwerke für den Handel darstellen. Man hat bei dieser Vergleichung zu beobachten, dass man die bei der Probe erzeugten Gläser in einer gleichen mechanischen Zerkleinerung und Feinheit, wie sie die Mustergläser besitzen, anwenden und beurtheilen muss, da die Gläser um so heller werden, je weiter die Zerkleinerung geht. Da nun beim Zerstossen der Gläser nicht alle Theilchen des Pulvers gleich gross werden, so rührt man das Pulver wohl in einem Glase mit Wasser auf und lässt den gröberen Theilen eine bestimmte Zeit zum Absetzen, giesst sodann das Wasser mit allen suspendiert gebliebenen Theilen in ein zweites Glas, lässt ihnen hier wieder eine bestimmte Zeit zum Absetzen und giesst das auch hier noch nicht abgesetzte feine Glasmehl in ein drittes Glas &c.; trocknet sodann die von verschiedener Feinheit erhaltenen Gläser und vergleicht jede Sorte mit den gleich feinen Mustergläsern.

Diese Vergleichung einer Probe mit den Mustern einer Fabrik dem Korn und der Farbe nach, das sogenannte aufs Muster legen, wird nach Ludwig auf die Weise ausgeführt, dass man zunächst durch den Augenschein ermittelt, ob die Probe zu einem gröberen oder feineren, dunkleren oder helleren Grundmuster passt. Das ähnlichste Muster wird mit einem Messer eben gedrückt und eine etwa erbsengrose Menge der Probe in die ebene Fläche eingedrückt, wobei ein geübtes Auge in einem hellen, nicht direct von der Sonne beschienenen Zimmer im reflectierten Lichte erkennt, ob die Probe mit dem Muster an Farbe, Ton und Korn übereinstimmt oder nicht. In ersterem Falle wird zur Bestätigung etwas vom Grundmuster in die Probe eingedrückt und das Korn mit der Loupe untersucht, wo dann dasselbe Verhalten eintreten muss. Muster und Probe müssen vor Anstellung der Vergleichung 6—8 Stunden an einem etwas feuchten Orte offen gestanden haben, weil feuchte Smalte dunkler erscheint, als trockene.

Fallen die Gläser von dem Probiergute dunkler aus, als die Mustergläser, so wiederholt man die Proben, indem man den auf 1 Theil des Probierguts anzuwendenden Quarzzuschlag bei verhältnismässig erhöhetem Pottaschenzusatze vergrössert. Sind die durch die Probe erhaltenen Gläser zu hell gegen die Mustergläser, so muss die Probe mit einem grösseren Zusatze des Probierguts wiederholt werden. Das Resultat dieser Blaufarbenproben lässt sich also nur immer vergleichungsweise gegen bestimmte Mustergläser ausdrücken, wobei man die Menge des Erzes, welche erforderlich ist, um eine bestimmte Quantität Farbenglas zu liefern, wie auch die Reinheit und Lieblichkeit der Färbung zu berücksichtigen hat.

Man trifft selten ein Farbenmuster ganz genau und muss sich demnächst durch Versetzen der Smalte mit höheren oder tieferen Farben helfen.

Ist man durch diese dokimastische Probe zu einem bestimmten Resultate gekommen über die passendste Röstzeit sowohl, als auch über den Quarz- und Pottaschenzusatz, so muss man doch nur vorsichtig das Ergebnis der Probe für den grossen Betrieb eines Blaufarbenwerkes anwenden, besonders weil es nicht

möglich ist, die Abröstung genau so im Grossen zu regulieren, wie es bei der Probe geschah und dieses zu Abweichungen im Resultate Veranlassung geben kann.

Enthält das Probiergut ausser Kobalt bedeutendere Mengen fremder Metalle, namentlich Wismuth, Nickel, Eisen &c. und darf es, wie solches in diesem Falle gewöhnlich ist, für das Blaufarbenglas nicht völlig todt geröstet werden, so findet sich ein grosser Theil dieser Metalle mit Arsen und Schwefel verbunden auf dem Boden des Probiertiegels als ein zusammengeschmolzenes Speisekorn, welches gewöhnlich noch mehr oder weniger kobalthaltig ist. Soll man den Werth eines Kobalterzes nach allen Beziehungen beurtheilen, so darf dieses Speisekorn nicht unberücksichtigt bleiben. Mitunter lässt sich diese Speise nach nochmaliger gelinder Verröstung zunächst nochmals auf Blaufarbenglas benutzen, für sich oder mit anderen Erzen gattiert, und ist sie dann an Kobalt erschöpft, mitunter noch auf Silber Nickel und Wismuth. Man hat daher eine bei der dokimastischen Probe gewonnene Speise noch auf diese Metalle zu probieren.

Freiberger Verfahren.

In Freiberg schmilzt man 20—50 Pfund mit oder ohne Rauch &c. abgeröstetes Erz mit reiner Pottasche und reinem Quarz in kleinen eisenfreien Glashäfen 4—4½ Stunden bei Weissglühhitze, indem die Pottaschenmenge etwa ¾—⅘ der Quarzmenge beträgt. Je nachdem man das 1—16fache des Erzes an Quarz nimmt, unterscheidet man 1-, 2-, 4-, 8- und 16sandige Proben, und zwar verwendet man zu den 1- und 2sandigen Proben 50 Pfund, zu den mehrsandigen 20—25 Pfund Erz, indem das bei den ersteren erhaltene Glas auf seine Intensität, das bei letzteren erfolgte auf den Farbenton, die Lieblichkeit der Farbe, geprüft wird. Dieser gibt sich bei lichteren Farben sicherer zu erkennen.

Aus den gut geschmolzenen Proben zwickt man mittelst einer Zange einen Theil des flüssigen Glases aus, zerstösst dasselbe in einem eisernen Mörser, ohne fein zu reiben, siebt das Feine vom Groben auf Papier ab und thut die Probe nebst Mustern behuf der Vergleichung auf kleine Holzbretter, indem man die Proben aufs Papier lose schüttet, auf den Brettern aber

festdrückt. Das Pulver muss noch eckig sein, da es im feingeriebenen Zustande meist schmutzig erscheint.

Vierzehnter Abschnitt.

Proben auf Chrom.

§. 111. Allgemeines.

Benutzung der Chromerze. Für den Hüttenmann hat das Chrom, ausser in sehr untergeordnetem Grade für den Eisenhüttenmann, zur Zeit kein näheres Interesse. Die Darstellung des metallischen Chroms ist weder Gegenstand der Hütten- noch Probierkunst.

Für die chemische Technik dagegen sind verschiedene Chromverbindungen von bedeutender Wichtigkeit geworden und deshalb das Chromeisenerz (Chromeisenstein, Chromoxyd-Eisenoxydul) [Fe O, Cr O, Mg O] + (Cr^2O^3, Al^2O^3), aus welchem in grossen Fabriken zur weiteren Darstellung der übrigen Chrompräparate zunächst vorzugsweise das saure chromsaure Kali gewonnen wird, vielfach Gegenstand des Bergbaues. Der Chromeisenstein ist gegenwärtig das einzige Mineral, welches im Grossen zur Darstellung der Chrompräparate verwendet wird. Der Chromeisenstein von den verschiedenen Fundorten zeigt in reinen derben Stücken einen verschiedenen Chromgehalt; den Gehalt an Chromoxyd geben die bekannt gewordenen Analysen nach den verschiedenen Fundorten von 25—60 Procent an. In neuerer Zeit ist ein Chromgehalt (von einer Spur bis zu 1—2 Procent) in mehreren gewöhnlichen Eisensteinen aufgefunden worden (p. 257). Obgleich der grösste Theil des Chromerzes derb vorkömmt, so ist es doch auch theilweise Gegenstand der bergmännischen Aufbereitungskunst, durch welche Serpentin &c. abgeschieden wird. Dem Bergmanne muss also daran liegen, ein Mittel zu haben, den Gehalt und danach den Werth seiner Erze und Schlieche bestimmen zu können.

§. 112. Chromprobe.

Ermittelung des Chromoxydgehaltes im Chromeisenstein.

Die dokimastische Untersuchung ist auf die Menge des im Erze enthaltenen Chromoxydes gerichtet, da diese den Werth desselben bestimmt. Eine Methode, den Chromoxydgehalt des Chromeisensteins auf trockenem Wege dokimastisch zu ermitteln, ist bis jetzt nicht bekannt geworden; man muss eine Behandlung auf nassem Wege mit zu Hülfe nehmen.

100 Theile des zu untersuchenden Erzes, welches geschlämmt und wieder getrocknet oder doch zum feinsten Mehl gebracht sein muss, werden mit 90—100 Theilen eines Gemenges, welches aus 70 Theilen wasserfreier calcinierter Soda und gegen 30 Theilen Salpeter vorgerichtet ist, höchst genau zusammengerieben und bei Luftzutritt $^3/_4$—1 Stunde, am einfachsten auf einem Röstscherben, in der stärksten Muffelhitze geglüht. Steht kein Muffelofen zu Gebote, so muss man aushülfsweise einen Tiegelofen und dann einen bedeckten, geräumigen Tiegel anwenden. Der Röstscherben muss so geräumig sein, dass sich die Masse in ihm etwas aufblähen kann, ohne dass man Verlust zu befürchten hat. Am besten ist es freilich, zu diesem Glühen einen Platintiegel anzuwenden, doch genügt auch ein Thongefäss, wenn man auf die später erörterte Controle verzichtet, welches bei gehöriger Aufmerksamkeit ohne grossen Nachtheil geschehen kann. Bei diesem Glühen wird das Chromoxyd zu Chromsäure oxydiert. Chromoxyd verwandelt sich zwar schon allein bei Vorhandensein von fixem kohlensauren Alkali nach und nach in Chromsäure, aber durch einen Zusatz von Salpeter wird dieser Process beschleunigt. Man kann jedoch durch ein Schmelzen des geschlämmten Erzes mit reinem Salpeter, selbst bei Anwendung desselben im Überschusse, nicht erreichen, dass durch eine einmalige Arbeit sämmtliches Chromeisenerz zersetzt wird, es bliebe doch eine mehrmalige Wiederholung derselben erforderlich und man würde noch durch das bei der Zersetzung einer grossen Salpetermenge entstehende Spritzen leicht einen Verlust erleiden. Ausserdem würde sich dann das Chromerz durch sein specif. Gewicht leicht zu Boden senken, sobald der Salpeter in Fluss gekommen ist, und so weniger schnell zerlegt

werden, als wenn die oben angegebene Beschickung genommen wird. Diese ist so gewählt, dass die Masse schwach zusammenbackt und sich nach dem Glühen ohne Verlust aus dem Thongefässe wieder abnehmen lässt. Statt des kohlensauren Natrons Pottasche anzuwenden, ist nicht vorzuziehen, da Natron strengflüssiger ist und bei dessen Anwendung also noch leichter ein Schmelzen und dadurch ein Anbacken der Masse an die Gefässwände oder ein Niedersinken des Chromerzes in der geschmolzenen Masse verhütet wird.

Die geglühte Masse wird vollständig aus dem Gefässe auf ein Filter gebracht und so lange mit heissem reinen Wasser ausgewässert, bis dieses ungefärbt abläuft. Hierauf wird sie getrocknet und zur vollständigen Einäscherung des Filters geglüht. Sie wird jetzt von neuem mit 50—60 Theilen des obigen Gemenges von Soda und Salpeter genau zusammengerieben und nochmals $\frac{3}{4}$—1 Stunde lang scharf geglüht und hierauf wieder ausgelaugt. Das Chromeisenerz muss nun so oft von neuem beschickt, geglüht und ausgelaugt werden, bis nach einem neuen Glühen das Aussüsswasser gar nicht oder nur unbedeutend gelb gefärbt erscheint. Für jede neue Beschickung bricht man etwas am Gewichte des zuzusetzenden Gemenges ab. Ein 3—4maliges Glühen &c. wird sich gewöhnlich als genügend erweisen.

Hat man einen Platintiegel verwenden können, so lässt sich das öftere Wiederholen der Operation etwas abkürzen oder man hat eine Controle über die vollständige Zersetzung. Man kann dann eine etwas grössere Salpetermenge anwenden, da ein Anbacken der Masse an die Tiegelwände jetzt ohne Nachtheil ist. Nach einem 2maligen Glühen und Auslaugen wird dann der noch feuchte Rückstand zunächst mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt, um durch solche alles kieselsaure Alkali vollständig wegzulösen. Hierauf digeriert man den Rückstand mit concentrierter Salzsäure, welche das Chromeisenerz gar nicht oder nur so unvollkommen angreift, dass man dieses bei der dokimastischen Untersuchung nicht zu berücksichtigen braucht; aber es wird alles durch die vorgängige Behandlung frei gewordene Eisenoxyd aufgelöst. Man darf deshalb nicht sogleich eine starke Salzsäure anwenden, weil sich sonst das kieselsaure Alkali zer-

setzen und dadurch die Kieselerde unlöslich abgeschieden werden würde. War nun das Erz vollständig durch das Glühen zersetzt, so wird sich der gesammte Rückstand bis etwa auf einige Flocken Kieselerde vollständig in der Salzsäure auflösen. Sollte sich noch unzersetztes Erz zeigen und ist dessen Menge nicht bedeutend, so kann man solches trocknen, glühen und wiegen. Dieses Gewicht sei a, so hat man die später sich ergebende Chromoxydmenge als Gehalt in 100 — a Theilen des Erzes zu berechnen.

Durch diese Behandlung mit Salzsäure kann man kein genaues Resultat erwarten, wenn Thongefässe angewandt sind. Hat sich an deren Wände die Masse, wenn auch nur unbedeutend angesetzt, so muss man solche mit einem Messer abschaben, wobei denn Theile der Tiegelwände mitunter in das Probiergut gelangen. Sie sind auch für die Probe unschädlich, wenn man die Operation so oft wiederholt, bis, wie oben angegeben wurde, das neue Aussüsswasser eine vollständige Zersetzung des Erzes anzeigt.

Die sämmtlichen, das Chrom als chromsaures alkalisches Salz enthaltenden Lösungen und gelb gefärbten Aussüsswasser werden vorsichtig, damit durch die entweichende Kohlensäure kein mechanischer Verlust entsteht, mit Salzsäure gesättigt und dann sehr stark eingedampft oder am besten in einer Porzellanschale bis zur Trockne gebracht, sodann mit Salzsäure stark befeuchtet und wieder in wenigem reinen Wasser aufgelöst, wobei dann etwa ungelöste Kieselerde ausgeschieden wird und ungelöst bleibt. Sie wird abfiltriert, ausgewässert, die Lösung mit etwas Salzsäure angesäuert, dann zum Sieden erhitzt und so lange während dessen tropfenweise mit Alkohol versetzt, bis sie sich vollständig smaragdgrün gefärbt hat. Es wird dabei die durch Salzsäure freigemachte Chromsäure durch den Wasserstoff und Kohlenstoff des Alkohols ($C^4H^6O^2$) ihres Sauerstoffs zur Hälfte beraubt, so dass das dem Chromoxyd entsprechende Chlorid sich bildet. Es entweicht Kohlensäure und der Geruch gibt die Bildung von Aldehyd ($C^4H^4O^2$) und Essigsäure ($C^4H^3O^3$) zu erkennen. Auch durch wässerige schweflige Säure wird die Chromsäure leicht zu Chromoxyd reduciert.

Sollte die gelbe Färbung nach einigem Digerieren noch nicht vollständig verschwunden sein, so muss man noch Alkohol und Salzsäure in kleinen Mengen zusetzen. Einen unnöthig grossen Zusatz, besonders von Salzsäure, muss man jedoch vermeiden. Ist vollständige Zersetzung der Chromsäure erreicht, so wird die Flüssigkeit mit Ätzammoniak versetzt, von dem man eine etwas überschüssige Menge zugibt und auf kurze Zeit zum Sieden gebracht. Durch das Ätzammoniak wird das Chromoxyd als Hydrat abgefällt; da aber Ätzammoniak im Überschusse eine sehr geringe Menge Chromoxyd auflöst, welche erst beim Kochen vollständig wieder abgefällt wird, so ist aus diesem Grunde das Aufkochen der Flüssigkeit, wenn es auf möglichste Genauigkeit ankömmt, nicht zu umgehen. Die Reduction der Chromsäure kann zwar ebenso gut durch Alkohol bei Zusatz von Schwefelsäure bewirkt werden, letztere ist aber der Salzsäure zu diesem Zwecke nicht vorzuziehen, weil sie schwieriger auszuwaschende Salze bildet, als die Chlorwasserstoffsäure.

Das abgefällte Chromoxydhydrat wird auf ein Filter gebracht und ganz vollständig mit kochendem reinen Wasser ausgelaugt, mit dem Filter getrocknet, welches man vorsichtig einäschert, dann geglüht und gewogen. Das Hydrat wird hierbei in dunkelgrünes reines Oxyd verwandelt und die Menge desselben bestimmt den Werth des Erzes.

Diese Methode kann ganz in der angegebenen Art von dem Hüttenmann benutzt werden, um den Chromoxydgehalt in einem gewöhnlichen Eisensteine, einer Frischschlacke &c. zu bestimmen. Soll ein Roheisen &c. auf diese Art auf einen Chromgehalt untersucht werden, so muss man solches vorher durch Salpetersäure vollständig oxydieren, mit einem etwa zugesetzten Überschusse derselben ohne Verlust in einer Porzellanschale zur Trockne bringen und das gewonnene trockene Oxyd dann der Probe unterwerfen.

Bei der Bereitung des chromsauren Kalis im Grossen wird der Fabrikant die angegebene Methode mit Vortheil benutzen können, um die Rückstände, welche ihm nach ein- oder mehrmaligem Glühen mit Alkali und Salpeter und nachfolgendem Auslaugen geblieben sind, auf den noch rückständigen Gehalt an

Chromoxyd zu untersuchen und um dann, je nach der Menge dieses Rückhalts, die zu einem weiteren Glühen erforderliche Menge des zuzusetzenden Alkalis und Salpeters zu wählen. Auch kann die Methode zur Untersuchung der käuflichen, mitunter fremde Salze enthaltenden chromsauren Alkalien dienen, die man nur aufzulösen und sofort mit Alkohol und Salzsäure zu behandeln braucht.

Zur Aufschliessung der Chromerze sind noch folgende Methoden empfohlen:

1. Calvert [1]) glüht die feingepulverten Chromerze mit 3—4 Theilen Ätznatron und 1 Theil Natronsalpeter zwei Stunden lang in einem Platintiegel.

2. Nach P. Hart [2]) trägt man in 8 Probiercentner Boraxglas, das in einem Platintiegel geschmolzen worden, oder in das Vierfache saures schwefelsaures Kali 1 Probiercentner fein pulverisiertes Erz ein, rührt oft um und lässt den Platintiegel noch eine halbe Stunde in heller Rothgluth, setzt dann so lange trockenes kohlensaures Natron hinzu, als noch Aufbrausen entsteht, und fügt nun allmählig das Dreifache vom Gewichte des angewandten Erzes von einem Gemische aus gleichen Theilen Salpeter und Soda hinzu, indem man fleissig mit einem Platindrahte umrührt. Nach einigen Minuten fortgesetzten Schmelzens ist das Chromoxyd in Chromsäure verwandelt, worauf man das gebildete chromsaure Salz durch Kochen mit Wasser auszieht. Der in Wasser unlösliche Rückstand ist mit Salzsäure zu behandeln, um sich zu überzeugen, dass keine chromsaure Verbindung zurückgeblieben sei.

---

[1]) Erdm., Journ. f. prakt. Chem., LVII., 256.

[2]) Polyt. Centrbl. 1856, Nr. 11, pag. 701.

Fünfzehnter Abschnitt.

Prüfung des Braunsteins.

§. 113. Allgemeines.

Benutzung der Manganerze.

So wichtig dem Bergmanne diejenigen Manganerze sind, welche — bedingt durch ihre Fähigkeit, beim Glühen oder Behandeln mit Schwefelsäure Sauerstoff abgeben oder beim Erhitzen mit Salzsäure oder mit Kochsalz und Schwefelsäure Chlor entbinden zu können — einen Handelswerth haben, so ist doch für den Hüttenmann das Interesse für diese Erze ein untergeordnetes. Für ihn können, ausser für Schlackenbildung im Allgemeinen, nur bei den Eisenhüttenprocessen die Manganfossilien oder manganhaltige Körper überhaupt von besonderer Wichtigkeit werden.

Darstellung des metallischen Mangans ist weder Gegenstand der Probier- noch der Hüttenkunde.

Bergbau findet nur auf die verschiedenen Manganoxyde (Braunsteine) statt; indessen gibt das Zusammenbrechen der Mineralien eben nicht selten Veranlassung, dass bei einem andern Bergbaue andere Mangan enthaltende Fossilien mit gewonnen werden. Dieses verdient vom Hüttenmanne für Schlackenbildung &c. sehr beachtet zu werden, damit nicht etwa durch die mechanische Aufbereitung ihm Stoffe verloren gehen, welche er zur Erzeugung leichtflüssiger Schlacken vortheilhaft benutzen könnte. Eine allgemeine quantitative dokimastische Probe auf einen Mangangehalt in einem beliebigen Mineral- oder Hüttenproducte kennt man jedoch nicht.

Manganerze.

Die eigentlichen Mangan- oder Braunsteinerze, wohin zu rechnen sind:

1. Pyrolusit (Weichmanganerz, prismatisches Manganerz). $\ddot{Mn}$, bis 18 Procent Sauerstoff abgebend;

2. Braunit (brachytypes Manganerz), $\dddot{Mn}$, 10,0 Proc. Sauerstoff abgebend;

3. Manganit (Graubraunsteinerz, Glanzmanganerz), $\dddot{\mathrm{Mn}} + \mathrm{Aq}$, 9 Procent Sauerstoff abgebend;

4. Varvicit, $\ddot{\mathrm{Mn}} + \dddot{\mathrm{Mn}}\dot{\mathrm{H}}$, 13,8 Procent Sauerstoff abgebend;

5. Hausmannit (Schwarzmanganerz, pyramidales Manganerz), $\dot{\mathrm{Mn}} + \dddot{\mathrm{Mn}}$, 6,8 Procent Sauerstoff abgebend;

6. Psilomelan (Schwarzeisenstein, Hartmanganerz), $\dddot{\mathrm{Mn}}$ mit Baryterde, Wasser und Kalkerde, werden, ausser in sehr geringer Menge zur Darstellung des Sauerstoffgases, sehr viel zur Darstellung des Chlors [1]) für Bleichereien, der chlorig- und chlorsauren Alkalien, des Chlorkalkes und zu einigen anderen Zwecken verbraucht.

Handelswerth eines Manganerzes.

Der Handelswerth eines Manganerzes richtet sich

1. nach der Menge ausserhalb des Manganoxyduls vorhandenen Sauerstoffs, welchen dasselbe beim Erhitzen mit Schwefelsäure entwickeln kann. Diese Sauerstoffmenge steht im directen Verhältnis zu der Chlormenge, welche das Erz beim Zusammentreffen mit geeigneten chlorhaltigen Substanzen (Kochsalz, Salzsäure) entbinden kann. Die in dieser Rücksicht vorzunehmende Untersuchung eines Manganerzes bezweckt meist die Bestimmung dieser Chlormenge, aus welcher sich nach stöchiometrischen Grundsätzen die Sauestoffmenge berechnen lässt. Zuweilen berechnet man auch das Erz auf seinen Gehalt an Mangansuperoxyd, den eigentlich wirksamen Bestandtheil:

$\mathrm{MnO^2} + 2\ \mathrm{ClH} = \mathrm{MnCl} + 2\ \mathrm{HO} + \mathrm{Cl} = 81{,}2$ Procent Chlor $= 18{,}3$ Procent Sauerstoff.

---

[1]) Das von Ilfeld am Harz in den Handel gehende Braunsteinerz ist nicht reiner Graubraunstein, sondern mit andern Species gemengt (Varvicit), wodurch dessen Chlorentwickelungsfähigkeit in Bezug auf die besseren Sorten ein Beträchtliches höher wird. Fikentscher erhielt von den Braunsteinsorten von Ilmenau und dessen Umgegend 55—79 Chlorprocente (von ganz reinem Pyrolusit 79,85 Procent); von dem Psilomelan von Schneeberg 60,2 Chlorprocente. Berthier von dem Braunsteine zu Crettnich bei Saarbrück 75,25 und von mehreren Sorten in Frankreich 46,84—76,38 Chlorprocente, dagegen von einigen Sorten aus Piemont nur 27,89—44,26 Chlorprocente.

$MnO^2 + NaCl + 2 (SO^3, HO) = MnO, SO^3 + NaO, SO^3 + 2 HO + Cl$ = 81,2 Procent Chlor = 18,3 Procent Sauerstoff.

$MnO^2 + SO^3, HO = MnO, SO^3 + HO + O$ = 18,3 Procent Sauerstoff.

2. nach der Qualität und Quantität von Beimengungen (kohlensaurem Kalk und Baryt, Eisenoxyd &c.), welche, ohne auf die Chlorentwickelung einzuwirken, einen Theil der angewandten Säure (Schwefelsäure oder Salzsäure) sättigen. Bei Entwickelung derselben Chlormengen aus verschiedenen Braunsteinsorten können, je nach deren chemischer Constitution, verschiedene Mengen Säuren erforderlich werden. Während nach obiger Formel 1 Atom MnO^2 nur 2 Atom ClH zur Erzeugung von 1 Atom Cl erfordert, so verlangt Mn^2O^3 unter gleichen Umständen 3 Atom ClH, denn $Mn^2O^3 + 3 ClH = 2 MnCl + 3 HO + Cl$.

Auch durch Säuren nicht zersetzbare Substanzen, wie Quarz, Schwerspath &c. verringern den Preis des Braunsteins durch das Gewicht und den Raum, den sie während des Transportes und im Entwickelungsgefässe nutzlos einnehmen.

3. nach dem hygroskopischen Wassergehalte. Nach Fresenius [1]) ist eine Temperatur von 120° C. zum Trocknen des Braunsteins passend, weil bei derselben alles hygroskopische Wasser, aber kein Hydratwasser weggeht. Für den Handel ist es nach demselben genügend, das Trocknen des sehr fein gepulverten Braunsteins etwa 6 Stunden lang in einer dünnen Schicht bei etwa 100° C. und dann eine geeignete Reduction vorzunehmen, indem die bei letzterer Temperatur getrockneten Braunsteine nach vollständigem Trocknen bei 120° C. noch 0,3—0,5 Procent Feuchtigkeit verlieren. Das Trocknen verrichtet Fresenius auf einer gusseisernen Scheibe von etwa 9″ Durchmesser und 1½″ Dicke, welche durch Weingeist, Gas- oder Kohlenfeuer erhitzt wird.

Zur Vermeidung von unnöthiger Mühe und Zeitverlust ersetzt Mohr [2]) sehr zweckmässig das stundenlange Erwärmen des Braunsteins in einer dünnen Schicht durch das schneller wirkende Umrühren mit der Kugel des Thermometers in einer

---

[1]) Dingl, polyt. Journ. CXXXV., 277. — Polyt. Centrbl. 1855, p. 693, 746.

[2]) Mohr's Titriermethode. 1855, p. 164.

dicken metallenen Schale, welche mittelst einer kleinen Weingeistlampe erhitzt wird. Sobald das Thermometer 110° C. zeigt, wird die Lampe weggenommen und beständig umgerührt, wobei das Thermometer noch bis 120° C. steigt. Dann lässt man die Metallschale unter einer Glasglocke mit Chlorcalcium (Taf. III. Fig. 54) erkalten, ehe zum Auswägen in einem Schiffchen (Taf. I. Fig. 8) geschritten wird.

Erstes Kapitel.

Ermittelung der Sauerstoff- oder der Chlormenge, welche ein Manganerz resp. mit Schwefelsäure oder aus einer chlorhaltigen Substanz zu entwickeln vermag.

§. 114. Fikentscher's Methode [1]).

Verfahren.

Man wiegt 1 Probiercentner des getrockneten Erzes ab, welches zuvor sehr fein aufgerieben sein muss und bringt es in einen verschliessbaren Glaskolben, welcher 4 Unzen Wasser fassen kann. Dann werden etwa 4—6 Centner sehr dünne, blanke Kupferstreifen, welche zusammen etwa 12—20 Quadratzoll Oberfläche haben müssen, genau abgewogen, etwas zusammengerollt und nebst ausgekochtem Wasser zu dem Erze in den Glaskolben gebracht. Das Kupfer muss möglichst chemisch rein sein (siehe pag. 127); man rollt es zusammen, damit die Blechstreifen später im Glaskolben und in der Flüssigkeit, aus welcher sie auch nicht hervorragen dürfen, nicht dicht über einander liegen. Durch eine grosse Oberfläche des Kupfers gewinnt der Versuch an Sicherheit und wird auch schneller beendigt. Jetzt

---

[1]) Erdmann's und Marchand's Journal für prakt. Chemie, Bd. XVIII., pag. 160 u. 173.

wird Erz und Kupferstreifen mit etwa 2—3 Loth chemisch reiner Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht nach und nach übergossen und in der Kälte damit fleissig umgeschüttelt. War das Erzpulver sehr zart gerieben, so pflegt der grösste Theil desselben nach kurzer Zeit (10—20 Minuten) aufgelöst und die Flüssigkeit dunkelgrün geworden zu sein. Während dieser Auflösung und Zersetzung des Erzes darf man keinen Geruch von sich aus der Flüssigkeit entwickelndem Chlorgase wahrnehmen; sollte, bedingt durch die leichte Zersetzbarkeit des Erzes, ein Chlorgeruch entstehen, so muss man die Salzsäure mit etwas (1—1½ Loth) reinem luftfreien und kalten Wasser verdünnen, um dadurch die Einwirkung der Säure zu verlangsamen. Man muss fleissig umschütteln, damit sich von dem Erzpulver nichts auf die Oberfläche des Kupfers festlegt. Auch ist es im Sommer gut, den Kolben durch Eintauchen in kaltes Wasser abzukühlen. Zur möglichsten Abhaltung der Luft versieht man den Kolben mit einem Kork, in welchem sich eine enge Glasröhre befindet.

Sobald alles oder der grösste Theil des Erzes aufgelöst ist, wird die Flüssigkeit ins Kochen gebracht, wodurch sich deren Farbe zunächst in Dunkelbraun verwandelt, aber durch anhaltend fortgesetztes Kochen nach 20—40 Minuten so weit entfärbt (hellgelb geworden) ist, dass länger fortgesetztes Kochen nichts mehr ändert. Sollte während des Kochens die Flüssigkeit zu sehr eindampfen, so kann man etwas sehr verdünnte, heisse Salzsäure nachgiessen. Die Arbeit wird durch einen grösseren Zusatz von Säure beschleunigt, aber eine unnöthig starke Dampfentwickelung dadurch hervorgebracht.

Als Kennzeichen für die Beendigung der Operation dient die Farbe der Flüssigkeit; wird diese durch weiteres Kochen durchaus nicht mehr verändert, so kann man solche als beendigt ansehen.

Die Flüssigkeit wird, nachdem sie bei Luftabschluss erkaltet ist, von dem zurückgebliebenen Kupfer vorsichtig abgegossen; sie kann wieder dazu dienen, reines Kupfer zu bereiten. Man füllt den Kolben mehrmals mit ausgekochtem luftfreien Wasser an und spült dadurch vom Kupfer alles Kupferchlorür, welches sich etwa angesetzt hat, sowie unlösliche Reste aus dem Erze

möglichst ab. Bei diesem Verdünnen und Abspülen muss sich die noch im Kolben gebliebene Flüssigkeit ungefärbt zeigen. Zuletzt wird das Kupfer aus dem Kolben gebracht, aufgerollt und mittelst weicher Leinwand oder einer Haarbürste abgewaschen. Es ist fast stets mit einem schwarzen oder braunen Anfluge überzogen, welcher sich auch oft durch obige Mittel kaum oder nicht völlig entfernen lässt. Es genügt jedoch, die Reinigung so weit zu treiben, als es diese Mittel gestatten. Das Kupfer wird dann abgetrocknet und möglichst schnell (in einem mässig warmen Stubenofen) bei 120—150 C. getrocknet und wieder gewogen.

Aus dem Gewichtsverluste, welchen das Kupfer während der Operation erlitten hat, lässt sich die Chlormenge, welche das Braunsteinerz zu entwickeln vermag, berechnen.

Theorie dieses Verfahrens.

Die chemischen Vorgänge und Thatsachen bei dieser Probe sind folgende:

Wird reines Kupfer bei Ausschluss der Luft mit reiner Salzsäure gekocht, so vermag diese nichts davon aufzulösen. Kömmt metallisches Kupfer mit freiem Chlor in Berührung, so wird es davon in gewöhnlicher Temperatur in Kupferchlorid verwandelt. Wird aufgelöstes Kupferchlorid mit metallischem Kupfer digeriert, so wird letzteres so weit aufgelöst, bis sich das gesammte Chlorid in Kupferchlorür verwandelt hat. Kupferchlorid ist leicht im Wasser löslich, Kupferchlorür dagegen weit schwieriger, doch ist letzteres in freier Salzsäure leicht löslich und deshalb wird die oben angegebene überschüssige Menge Salzsäure zum Versuche angewendet.

Wird ein höheres Oxyd des Mangans mit Salzsäure behandelt, so bildet sich aus ihm Manganoxydul, welches mit einem Theile der Salzsäure zu salzsaurem Manganoxydul, Manganchlorür, zusammentritt; ein anderer Theil der Salzsäure, welcher dem aus den höheren Oxyden des Mangans frei werdenden Sauerstoffe genau proportional ist, wird so zersetzt, dass der Wasserstoff mit obigem Sauerstoff zu Wasser zusammentritt und Chlor frei wird. Dieses frei werdende Chlor verbindet sich sogleich mit dem Kupfer und zwar ohne Verlust, wenn man dafür sorgt, dass das Kupfer eine genügend grosse Ober-

fläche besitzt und die Entstehung des Chlors nicht zu rasch vor sich geht.

$$MnO^2 + 2\ ClH = MnCl + 2\ HO + Cl.$$
$$Cu + Cl = CuCl.$$
$$CuCl + Cu = Cu^2Cl.$$

Das Kochen der Probe wird vorgenommen, theils um die Zersetzung der letzten Erztheilchen vollständig zu machen, besonders aber, um alles Kupferchlorid vollständig in Chlorür zu verwandeln. Das bei dem Processe in Auflösung gegangene Kupfer ist daher als Chlorür zu berechnen und aus diesem der Chlorgehalt zu finden.

Aus Obigem ergibt sich zugleich, dass die aus dem Braunstein frei gewordene Sauerstoffmenge sich zu dem gefundenen Chlor, wie die chemische Äquivalentenzahl dieser beiden Körper verhält; d. h. O : Cl = 8 : 35,5.

Fände man z. B. bei einer Untersuchung, im Mittel zweier oder mehrerer stimmender Proben, dass durch die Behandlung von 100 Theilen (1 Probiercentner) des Braunsteinerzes der Kupferverlust 135 Theile (Probierpfunde) betrage, so vermögen diese 100 Theile Braunstein 75,5 Theile Chlor zu entwickeln. Denn Kupferchlorür (Cu^2Cl) besteht in 100 Theilen aus 64,13 Kupfer und 35,87 Chlor oder 100 Kupfer nehmen darin 55,93 Chlor auf, es ist demnach

$$100 : 55{,}93 = 135 : 75{,}5.$$

Da nun aber auch

$$35{,}5 : 8 = 75{,}5 : x = 17{,}02,$$

so sind 17,02 Procent Sauerstoff von dem Braunsteinerze abgeschieden.

Vorsichtsmassregeln.

Als Bedingung zum Gelingen des Versuchs ist zu beachten, dass die Chlorwasserstoffsäure chemisch rein ist und eben so auch das Kupfer. Säure und Kupfer müssen ausserdem im Überschuss vorhanden sein; besonders ist aber dafür zu sorgen, dass während der ganzen Operation die atmosphärische Luft nicht einwirken und eine Oxydation, und dadurch Lösung des Kupfers möglich machen kann. Deshalb muss namentlich anfangs eine etwa nöthige Verdünnung mit Wasser geschehen, welches lange genug gekocht hat, um von aller Luft befreit zu

sein; auch darf das Kupfer nicht aus der Flüssigkeit hervorragen. Die Zersetzung muss anfänglich langsam vor sich gehen, so dass auch keine Spur Chlor als Gas entweicht; deshalb das Kühlhalten der Probe bis zur vollendeten Zersetzung des Erzes. Da die Auflösung von Kupferchlorür farblos ist, so zeigt das Erscheinen einer beinahe farblosen Flüssigkeit die Beendigung der Operation ziemlich sicher an. Eine schwache, etwa bleibende röthliche oder gelbliche Färbung rührt nicht von Kupferchlorid her. Der bei sorgsamer Reinigung des Kupfers beim Abwaschen etwa noch haftende geringe schwärzliche Anflug kann (p. 273), als zu unbedeutend, bei der Gewichtsbestimmung vernachlässigt werden; dagegen darf das Kupfer weder feucht liegen bleiben und langsam trocken werden, noch darf es bei erhöheter Temperatur getrocknet werden, weil es sich durch beides oxydiert und dann die Gewichtsbestimmung falsch wird.

Der schwärzliche Überzug wird später mit Sand abgescheuert, und können dann die Kupferstreifen zu neuen Proben benutzt werden. Man darf die Abnutzung derselben jedoch nicht so weit treiben, dass sie zerfressen, löcherig und am Rande uneben werden, weil dieses das Abwaschen und die Gewichtsbestimmung erschwert.

Da Eisenoxyd, wenn es mit Salzsäure und metallischem Kupfer digeriert wird, sich in salzsaures Eisenoxydul, Eisenchlorür, verwandelt, indem sich Kupfer auflöst und eine dem Eisenoxyde entsprechende Menge Kupferchlorür bildet, genau dem Vorgange bei den höheren Oxyden des Mangans analog (vergl. Proben auf Eisen pag. 269), so muss, wenn das Erz in erheblicher Menge Eisenoxyd enthält, noch ein zweiter Versuch angestellt werden. Das Erz wird mit Salzsäure ohne Kupferstreifen aufgekocht, so lange, bis sich kein Chlor mehr entwickelt, und jetzt erst Kupfer zugebracht; man kocht nun fort, bis sich die Flüssigkeit nicht weiter entfärbt. Der Kupferverlust wird bestimmt, von dem bei dem ersten Versuche erhaltenen Kupferverluste abgezogen und nun erst die Berechnung gemacht.

Diese Methode empfiehlt sich durch ihre leichte Ausführbarkeit und die Erlangung hinreichend genauer Resultate bei einiger Aufmerksamkeit. Sie erfordert aber mehrere Stunden Zeit, das

Schütteln ist lästig und der Punkt der vollendeten Reaction zuweilen nicht sicher an der Farbe zu erkennen.

§. 115. Fresenius-Willsche Methode [1]).

Theorie. Diese gründet sich auf die von Berthier angegebene Thatsache, dass, wenn Braunstein mit Schwefelsäure und kleesauren Salzen zusammengebracht wird, die freigemachte Kleesäure auf Kosten des aus dem Braunstein durch die Schwefelsäure ausgetriebenen Sauerstoffs sich in Kohlensäure verwandelt. Aus der Menge der aus dem eintretenden Gewichtsverlust zu ermittelnden Kohlensäure lässt sich alsdann der nutzbar zu machende Sauerstoff- und Chlorgehalt berechnen, indem 2 Atom Kohlensäure (44) 1 Atom Sauerstoff (8) oder 1 Atom Chlor (35,5) entsprechen.

$$MnO^2 + SO^3, HO + C^2O^3 = MnO, SO^3 + HO + 2\ CO^2.$$

Verfahren. Ein Probiercentner oder weniger sehr fein geriebener Braunstein wird mit dem $2^1/_2$fachen geriebenen neutralen kleesauren Natron mit Wasser in den Kolben a gethan (Taf. IV. Fig. 98) und dann weiter verfahren, wie bei der Pottaschenprobe (pag. 98) beschrieben ist.

Mohr's Modification. F. Mohr [2]) hat das Fresenius-Willsche Verfahren vereinfacht. Derselbe bedient sich eines Apparates von der Form der Fig. 100, Taf. IV., nur ohne die Röhre b. Das Rohr c ist, anstatt mit Chlorcalcium mit Bimmsteinstückchen gefüllt, die mit concentrierter Schwefelsäure getränkt werden. Die Röhre d endigt mit einem kleinen Stückchen einer vulkanisierten Kautschukröhre, welche mit einem Holzpflöckchen geschlossen wird. In die Flasche a thut man 1 Probiercentner (oder weniger) getrockneten Braunstein nebst 30—40 Cubiccentim. Wasser und giesst durch c 4—5 Cubiccentim. concentrierte Schwefelsäure in die Flasche, welche aus etwa vorhandenen kohlensauren Erden die Kohlensäure austreibt. Darin liegt ein Vorzug vor der

---

1) Fresenius und Will, neues Verfahren zur Prüfung der Pottasche &c. Heidelberg 1843. — Dingl., polyt. Journ. XCIX., p. 130.

2) Mohr, Lehrb. d. chem. analyt. Titriermethode 1855, p. 167.

Fresenius-Willschen Methode, wobei man von diesen Erden gar keine Notiz nimmt. Nachdem durch die geöffnete Röhre d etwa vorhandene Kohlensäure weggesogen worden, verschliesst man dieselbe wieder mit dem Holzpflöckchen, bringt den Apparat auf die Waage, stellt daneben ein kleines Gefäss, welches 1⅓—1½ Centner Kleesäure enthält, und tariert die Wage. Dann nimmt man den mit Talg oder Wachs getränkten Kork vom Glase, schüttet die Kleesäure schnell hinein, verschliesst wieder und bringt das Glas nebst dem leeren Gefässe auf die Waage zurück.

Nachdem die eingetretene lebhafte Gasentwickelung fast aufgehört hat und wenn noch unzersetzter Braunstein am Boden wahrgenommen wird, so erwärmt man das Glas mit einer kleinen Spirituslampe so lange, als noch Gasentwickelung stattfindet; dann saugt man durch d die Kohlensäure aus, lässt den Apparat erkalten und bestimmt den Gewichtsverlust. 44 Kohlensäure entsprechen 8 Sauerstoff oder 35,5 Chlor.

Es ist dies nach Mohr die sicherste und leichteste Methode der Gewichtsanalyse des Braunsteins und geht schneller als das Fikentschersche Verfahren. Der Apparat ist leichter, als der Fresenius-Willsche, die mit Schwefelsäure befeuchteten Braunsteinstücke halten die Wasserdämpfe vollständiger zurück, als Chlorcalcium. Saugt man die Kohlensäure nicht ganz weg, so erhält man ½—¾ Procent zu wenig. So scharfe Resultate, wie die Massanalyse, geben die Gewichtsmethoden indessen nicht, da der Braunstein ein pulverförmiger Körper ist, der sich oft nur schwierig und nur bei längerer Erwärmung aufschliessen lässt, in Folge dessen der Apparat leicht Veränderungen im Gewichte erleidet. Die äusserlich grossen Glasflaschen lassen wegen ihrer hygroscopischen Eigenschaft keine richtige Wägung zu.

§. 116. Graham's Verfahren [1]).

Theorie.

Dasselbe beruht darauf, dass die Menge des Chlors, welche sich beim Behandeln des Braunsteins mit Salzsäure entwickelt,

[1]) Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie 1853, Bd. II., Abthlg. 2, p. 692.

aus der Menge des Eisenvitriols berechnet werden kann, welche durch dasselbe höher oxydiert wird. 44 Theile (1 Äquivalent) reines Mangansuperoxyd können 35,5 Theile (1 Äq.) Chlor entwickeln und diese sind im Stande (durch Wasserzerlegung), 278 Theile (2 Äq.) krystallisierten Eisenvitriol in schwefelsaures Eisenoxyd umzuwandeln. $2\,FeO + Cl + HO = Fe^2O^3 + ClH$.

Es liefern also 100 Theile Superoxyd so viel Chlor, als zur höheren Oxydierung von 633 Theilen Eisenvitriol erforderlich ist.

Verfahren. Hierauf gestützt, wird die Prüfung auf folgende Weise ausgeführt. 100 Theile (1 Probiercentner) des fein gepulverten Braunsteins und 633 Theile oder eine andere nicht weniger betragende Menge Eisenvitriol werden abgewogen. Man gibt den Braunstein in eine Digerierflasche und übergiesst ihn darin mit etwa 2—3 Loth (8—12 Probiercentner) starker Salzsäure und 1 Loth Wasser. Nun setzt man sogleich von dem abgewogenen Eisenvitriol anfangs in grösseren, dann in kleineren Antheilen so lange hinzu, bis eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene Probe der Flüssigkeit, welche man zuletzt etwas erwärmt, in einem Tropfen einer Auflösung von rothem Blutlaugensalz, die man auf einen Porzellanteller gesprengt hat, eben anfängt, einen blauen Niederschlag zu erzeugen und die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht, als Beweis, dass ein wenig Eisenvitriol überschüssig in derselben vorhanden ist. Durch Wägen des noch rückständigen Eisenvitriols wird die verbrauchte Quantität ermittelt; es mögen v Theile sein. Bestände der untersuchte Braunstein aus reinem Superoxyde, $\ddot{M}n$, so würden 100 Theile desselben mit Salzsäure ($\frac{633 \cdot 35{,}5}{278} =$) 82 Theile Chlor entwickeln können und demnach obige 633 Theile Eisenvitriol zu der Probe verbraucht sein. Besteht er nicht aus reinem Superoxyde, so wird er eine verhältnissmässig geringere Menge nutzbaren Sauerstoff und demnach Chlor entwickeln, also beim Versuche auch nur eine verhältnismässig geringere Menge Eisenvitriol verbraucht sein. Zur Ermittelung der Chlorprocente, welche ein Braunsteinerz zu entwickeln vermag, hat man demnach

$$633 : 82 = v : x.$$

Man habe z. B. beim Versuche 596 Theile Eisenvitriol ver-

braucht, so würde der fragliche Braunstein nach 633 : 82 = 596 : x = 77,2 Chlorprocente liefern können.

Der zu diesem Zwecke benutzte Eisenvitriol muss rein sein. Man bereitet ihn am besten, indem man rostfreie eiserne Nägel in verdünnter Schwefelsäure, zuletzt unter Erwärmen auflöst, die noch etwas warme Lösung abfiltriert und dieselbe, sowie sie abläuft, mit Weingeist so lange versetzt, als noch ein Niederschlag dadurch entsteht. Dieser Niederschlag ist der Eisenvitriol; man sammelt ihn auf einem Filter, süsst ihn mit Weingeist sorgfältig aus und breitet ihn dann zum Abtrocknen an der Luft auf Fliesspapier aus. Wenn derselbe nicht mehr nach Weingeist riecht, bringt man ihn in gut zu verschliessende Gefässe. Er muss ein trockenes krystallinisches Pulver von bläulich weisser Farbe darstellen und hält sich, wenn er diese Beschaffenheit zeigt, nicht allein in verschlossenen Gefässen, sondern auch der Luft ausgesetzt, wenn diese nicht zu feucht ist, unverändert. Man kann auch gut krystallisierten oxydfreien und ausserdem reinen Eisenvitriol nehmen, ihn zu Pulver zerreiben, dieses Pulver entweder zwischen Tuchlappen oder zwischen Fliesspapier kräftig pressen und dann in gut zu verschliessende Gefässe bringen.

Das rothe Blutlaugensalz muss frei von dem gelben Blutlaugensalze sein.

Graham bemerkt noch, dass, wenn der Braunstein sehr fein pulverisiert angewandt wird, die Auflösung und Desoxydation durch den Eisenvitriol schon in der Kälte schnell erfolgt; die gröbern Antheile verschwinden beim Erwärmen leicht. So lange die Flüssigkeit von dem Braunsteinpulver noch sehr schwarz erscheint, braucht man mit dem Zugeben des Eisenvitriols nicht ängstlich zu sein, ·t wenn die Flüssigkeit anfängt heller zu werden, setzt man vorsichtiger von diesem hinzu.

Diese Methode von Graham leidet an dem Fehler, dass man entweder Gefahr läuft, durch zu starken Zusatz von Eisenvitriol eine unnöthige Menge desselben zuzusetzen oder dass Chlor, ohne Einwirkung zu äussern, sich aus der Flüssigkeit entwickelt, wenn man zu wenig oder zu langsam Eisenvitriol nachgibt.

Eine ähnliche Fehlerquelle besitzt die Methode von Fikent-

scher nicht, sobald man für genügende Abkühlung und Oberfläche des Kupfers sorgt; aber bei ihr ist der schwärzliche Überzug des Kupfers ein wenigstens unangenehmer, wenn nicht störender Übelstand.

Levol's Modification. Levol hat bei seiner Braunsteinprobe [1]) die Fehlerquelle der Methode von Graham zu vermeiden gesucht. Seine Probe besteht darin, dass der Braunstein zunächst mit Salzsäure und einer bestimmten überschüssigen Menge Eisenchlorür behandelt wird, wodurch sich je nach der Güte des Braunsteins mehr oder weniger Eisenchlorid bildet. Sodann setzt man eine Auflösung von chlorsaurem Kali hinzu, deren Gehalt man kennt. Sobald freies Chlor anfängt sich zu entwickeln, ist alles überschüssige Eisenchlorür in Chlorid verwandelt. Die verbrauchte Menge chlorsaures Kali wird bestimmt und nun hat man die Data zur Berechnung.

Das Beginnen der Chlorentwickelung muss jedoch als ein ziemlich unsicheres Kennzeichen angesehen werden, so dass diese Methode nicht vorzüglicher, als die von Otto ist.

Letztere gibt bei gehöriger Aufmerksamkeit gut brauchbare Resultate und bleibt richtig, wenn auch Eisenoxyd im Braunsteinerze enthalten ist.

§. 117. Hempel's Titriermethode [2]).

Theorie. Dieselbe beruht, wie die Fresenius-Willsche Methode, auf der Zersetzung des Braunsteins durch überschüssige Kleesäure und Bestimmung des nicht zersetzten Theiles Kleesäure durch Chamäleonlösung (pag. 276), welche erstere von letzterer unter Verlust der rothen Farbe in Kohlensäure umgewandelt wird. Die titrierte Kleesäurelösung enthält 63 Gramm krystallisierte Kleesäure im Liter und die Chamäleonlösung ist so titriert worden, dass 1 Cubiccentim. 0,1846 Cubiccentim. Normalkleesäure entsprechen. 100 Cubiccentim. verbrauchte Normalkleesäurelösung mit 6,3 Gramm Kleesäure zeigen 4,357 Gramm

[1]) Dingl. polyt. Journ., LXXXV, p. 299 aus Journ. de Pharm. (März 1842).

[2]) Liebig's Jahresber. 1853, p. 627. — Mohr, Titriermethode 1855, p. 170.

MnO^2 mit 18,3 Procent Sauerstoffgehalt an. Man muss demnach von dem Braunstein 4,357 Gramm abwägen, wenn die verbrauchten Cubiccentim. Normalkleesäure direct die Procente MnO^2 angeben sollen. Gewöhnlich nimmt man nur die Hälfte davon und verdoppelt demnächst die verbrauchten Cubiccentim. Kleesäure, um die Procente zu erhalten. 2,178 Gramm fein gepulverter trockener Braunstein werden mit etwa 30 Cubiccentim. Normalkleesäure in eine Kochflasche gethan, 4—5 Cubiccentim. concentrierte Schwefelsäure zugefügt, die Flasche lose bedeckt und nachdem die Gasentwickelung nachgelassen, erhitzt, bis aller Braunstein zersetzt ist. Nöthigenfalls setzt man noch 5—10 Cubiccentim. Normalkleesäure und etwas Schwefelsäure zu. Nachdem der Braunstein vollständig aufgeschlossen, verdünnt man die erforderlichenfalls (bei einem Gehalt an sich schwer absetzendem Eisenocher) filtrierte Lösung au 300 Cubiccentim, nimmt dann 100 Cubiccentim. mit einer Pipette (pag. 86) heraus, verdünnt sie in einer geräumigen Flasche mit der Hälfte Wasser und etwas Salz- oder Schwefelsäure und fügt aus einer Bürette Chamäleonlösung (pag. 240), bis zum Wiedereintritt der röthlichen Farbe, zu. Die Verdünnung und Ansäuerung muss in solchem Grade geschehen sein, dass das alkalische Chamäleon ohne Trübung die Flüssigkeit beim ersten Eintropfen rein rosenroth färbt. Es wird mit dem Zugiessen der Chamäleonlösung aufgehört, wenn die röthliche Färbung etwa eine halbe Minute lang stehen bleibt.

Verfahren.

Man multipliciert die verbrauchten Cubiccentim. Chamäleon mit 3, reduciert dieselben auf Normalkleesäure, zieht diese von der angewandten ganzen Menge ab und multiplicirt den Rest mit 2, so erfährt man den Gehalt des Braunsteins an Superoxyd in Procenten.

Die Massanalyse gibt nach Mohr genauere Resultate, als die Gewichtsanalyse, weil sie von dem Einflusse eines Verlustes an Wasser oder zu heissem Auswägen ganz unabhängig ist. In Folge dessen kann zum Aufschliessen des Braunsteins eine höhere Temperatur angewandt werden. Sie gibt gegen die Fresenius-Willsche Methode Differenzen von 1—1½ Procent negativer und positiver Natur. Die Kleesäure hat vor andern Reductionsmitteln,

wie Eisenchlorür, Zinnchlorür &c. den Vorzug, dass sie vom Sauerstoff der Luft nicht oxydiert, also bei fortgesetztem Erwärmen und Stehen an der Luft das Resultut nicht verändert wird. Auch lässt sich bei dem gasförmigen Zersetzungsproduct die Vollendung der Aufschliessung leicht erkennen, wenn sich nämlich Gasblasen nicht mehr zeigen.

Aus diesem Grunde stehen dem Hempelschen Verfahren die Methoden von Margueritte, Pelouze, Schwarz [1]), Streng [2]), Levol [3]), Schabus [4]), Müller [5]) u. A. nach, indem sich Letztere des Eisen- oder Zinnchlorürs bedienen. Bunsen's [6]) Methode mit Jodkaliumlösung, sowie die Methoden von Mohr [7]), Gay-Lussac [8]) und Penot [9]) mit arseniger Säure haben keinen Vorzug vor der Methode mit Kleesäure. Es lassen sich indes nach Mohr [10]) bei Anwendung von Eisenvitriol, Eisenchlorür oder schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak gleich genaue Resultate erzielen, wenn man die Oxydation durch Zuleiten von Kohlensäure verhütet. — Ettling [11]) misst das entwickelte Chlorgas.

---

[1]) Schwarz' Massanalysen, 2. Aufl., p. 53.

[2]) Pogg. Ann. XCII., p. 71.

[3]) Dingl. LXXXV., p. 299.

[4]) Berg- und hüttenmännische Zeitung 1852, p. 769.

[5]) Polyt. Centrbl. 1852, p. 312.

[6]) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVI., p. 265; LXXXVII., p. 257.

[7]) Mohr, c. l., p. 188.

[8]) Ann. d. Chem. u. Pharm. XVIII., p. 18.

[9]) Ibid. XCIII., p. 65.

[10]) Mohr, c. l., p. 177.

[11]) Berg- und hüttenmännische Zeitung 1842, p. 854.

Zweites Kapitel.

Ermittelung des zur Zerlegung eines Manganerzes erforderlichen Säurequantums.

§. 118. Säurebestimmungsmethoden.

Allgemeines. Der Handelswerth einer Braunsteinsorte hängt nicht lediglich von dem zu entwickelnden Sauerstoffüberschusse und danach der zu erzeugenden Chlormenge ab, sondern ausser Reinheit (also auch mehr oder weniger Frachtkosten &c.) und Art der mechanischen Beschaffenheit (ob grobes Stufferz oder Schliech &c.) kommen noch solche Beimengungen des Erzes in Betracht, welche bei der Benutzung desselben zur Chlorentwickelung einen Theil Salzsäure sättigen, welcher dann kein Chlor liefert. Diese Beimengungen sind vorzugsweise kohlensaure Kalkerde (auch kohlensaure Baryterde) und Eisenoxyd.

Kohlensaure Salze. Die Menge der kohlensauren Salze lässt sich durch einen besonderen Versuch ermitteln, indem man das Erz mit Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure behandelt, welche nur diese Salze weglösen, den Rückstand auf ein getrocknetes und gewogenes Filter bringt, aussüsst, trocknet und wiegt. Der Gewichtsverlust gibt die Menge der kohlensauren Salze an. War dieses kohlensaure Kalkerde, so werden 632,46 Theile derselben 445,13 trockene Chlorwasserstoffsäure oder 1296 Theile einer Säure von 1,17 specif. Gewicht sättigen und ohne Wirkung für Chlorentwickelung verbrauchen.

Eisenoxyd. Die Menge des vorhandenen Eisenoxydes muss nach der Methode von Fikentscher durch einen besonderen Gegenversuch in Berechnung gezogen werden, wie pag. 477 angegeben wurde. Es seien durch das Eisenoxyd v Theile Kupfer in Lösung gegangen, so enthält das Erz von ersterem $\frac{v \cdot 40}{31,7}$ Theile (pag. 269). 1956 Theile Eisenoxyd verlangen zu ihrer Sättigung (3 · 445,15 =) 1365 Theile trockener Salzsäure, oder 3888 Theile einer Säure von 1,17 specif. Gewicht.

Je mehr kohlensaure Salze und Eisenoxyd bei gleicher Chlor-

entwickelungsfähigkeit ein Braunsteinerz enthält, um so geringer ist demnach sein Handelswerth.

Ermittelung der erforderlichen Säuremenge.

Das zur Zerlegung eines Manganerzes verbrauchte Säurequantum wird dadurch ermittelt, dass man das Erz durch eine überschüssige Menge Säure von bestimmtem specif. Gewichte in einem mit Gasableitungsrohr versehenen Kolben zerlegt und dabei die gasförmigen Producte zur Absorption des salzsauren Gases in Wasser leitet. Das saure Wasser wird zum Rückstand hinzugefügt, mittelst eines gewogenen Stückes reinen Marmors die Säure gesättigt, der ungelöste Marmor abgewaschen, getrocknet, gewogen und aus dem Gewichtsverlust die Menge der überschüssig zugesetzten Säure und daraus die der verbrauchten Säure berechnet. 100 Marmor sättigen 70,5 trockene Salzsäure oder 205 Salzsäure von 1,17 specif. Gewicht.

Sechszehnter Abschnitt.

Proben auf Arsen.

§. 119. Allgemeines.

Erze.

Alle Minerlien oder Gemenge von Mineralien, welche für sich einer Sublimation unterworfen, metallisches Arsen oder ein Schwefelarsen, oder welche beim Rösten arsenige Säure in grösserer Menge entwickeln, können Erze für die Arsenhütten sein. Diejenigen Mineralien jedoch, welche neben Arsen noch Antimon in grösserer Menge enthalten, sind hiervon ausgeschlossen, ebenso auch die arsenig- und arsensauren Salze. Mineralien, welche in diese Klassen gehören, werden aus verschiedenen Gründen nicht von den Arsenhütten benutzt; auch werden sehr reiche Silbererze, um nicht Silberverluste zu erleiden, falls sie auch in grösserer Menge arsenikalische Producte gewinnen lassen sollten, nicht zu einer vorgängigen Benutzung auf dieselben verwendet, wohl aber Erze von mittlerem und geringem Silbergehalte. Demnach können die Erze für die Gewinnung arsenikalischer

Producte geeignet angesehen werden, welche folgende Mineralien enthalten:

Gediegen Arsen (Scherbenkobalt), zuweilen mehr oder weniger Eisen, Kobalt, Nickel, Antimon und Silber enthaltend; Arsenkies (harter Giftkies), $FeS^2 + FeAs$ mit 46,0 As und und 19,6 S; Arsenikalkies (weicher Giftkies), Fe^4As^3 mit 66,8 As; Speisskobalt (Co, Ni, Fe) As; Glanzkobalt, $CoS^2 + CoAs$; Kupfernickel, Ni^2As; Nickel- und Kobalt-Arsenkies (Co, Ni, Fe) S^2 + (Co, Ni, Fe) As; Weissnickelkies, NiAs; Tennantit $(Cu^2S, FeS)^4, AsS^3$; Realgar, AsS^2 mit 70 As und Rauschgelb, AsS^3 mit 60,9 As;

Da Schwefelkies, FeS^2 mit bis 51 S, bei der Destillation Schwefel abgibt, so kann er für die Darstellung der Arsensulphuride ebenfalls als nutzbares Erz angesehen werden.

Producte der Arsenhütten. Die Production des Arsens und der arsenikalischen Hüttenproducte geschieht theils als Nebengewinnung in hüttenmännischen Anlagen, welche das Arsen aus ihren Erzen und Producten zu entfernen haben, z. B. bei der Gewinnung der Kobaltpräparate und des metallischen Nickels, ferner bei der Zugutemachung arsenikalischer Zinnerze und nicht sehr reicher Silbererze; grösstentheils aber in besonderen Arsenhütten, welche Arsenkiese, Arseneisen und weit seltener die natürlichen Arsensulphuride, so wie auch die von den Anlagen ersterer Art mitunter gelieferte unreine arsenige Säure (graues Giftmehl, grauen Arsen), ausserdem mitunter Schwefelkies oder auch Schwefel als Rohmaterialien verwenden.

Die Arsenhütten liefern als für den allgemeinen Handel brauchbare Producte:

1. Metallisches Arsen (Fliegenstein).
2. Arsenige Säure (weisses Arsen, Arsenglas).
3. Diverse Arsensulphuride (farbige Arsengläser).

Zweck der dokimastischen Proben. Zu untersuchen, wie viel sich aus einem gegebenen Erze oder Zwischenproducte von den obigen Producten hüttenmännisch gewinnen lasse, ist Gegenstand der dokimastischen Probe. Die Untersuchung der Erze, wie aller Hüttenproducte, auf ihren wirklichen Gehalt an Arsen gehört ganz in das Gebiet der ana-

Probe auf nassem Wege

lytischen Chemie. In sehr vielen Körpern, namentlich Hüttenproducten, kann man jedoch das Arsen nicht nur qualitativ, sondern auch annähernd dokimastisch quantitativ auf folgende Art bestimmen; doch ist dann erforderlich, dass die zu untersuchende Substanz ausser Arsen (und Antimon) keinen Körper enthält, welcher höher oxydiert eine Säure bildet, welche mit Silberoxyd ein im Wasser unlösliches Salz gibt. Die zu untersuchende Substanz wird als feinstes Pulver mit mehreren (5—6) Volumen Salpeter, der chemisch rein und namentlich frei von jeder Chlorverbindung sein muss, genau zusammengerieben und damit in einem Thontiegel, der nur etwa bis zur Hälfte angefüllt sein darf, bei langsam steigender Hitze ½ Stunde lang stark roth geglüht. Die Masse wird aus dem Tiegel abgelöst und mit heissem destillierten Wasser vollständig ausgelaugt, welches das gebildete arsensaure Kali nebst überschüssigem Kali aufnimmt. Diese Flüssigkeit wird mit sehr verdünnter reiner Salpetersäure neutralisiert und sehr schwach angesäuert. Sollte hierbei ein (erdiger oder Antimon enthaltender) Niederschlag entstehen, so wird dieser abfiltriert und die klare Lösung mit salpetersaurer Silberlösung versetzt, bis durch diese kein Niederschlag mehr entsteht. War Arsen in der Substanz, demnach arsensaures Kali in der Lösung enthalten, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag von halbbasischem arsensauren Silberoxyde ($3\,AgO + AsO_5$), welcher vollständig ausgesüsst und getrocknet in 100 Theilen 16,2 Theile Arsen enthält. Entsteht durch das salpetersaure Silberoxyd gar kein oder ein weisser Niederschlag, so war kein Arsen vorhanden. Erfolgte jedoch ein gelb gefärbter Niederschlag, so kann dieser aus arsenigsaurem Silberoxyde bestehen. Er muss vor dem Löthrohre weiter behandelt werden und wenn sich hier ein Arsengehalt ergibt, so war das in dem Probiergute enthaltene Arsen nur unvollständig gesäuert und die Probe muss dann mit einer neuen Menge des Probierguts sorgsamer und mit grösserem Salpeterzusatze wiederholt werden, um alles Arsen vollständig in Arsensäure umzuändern. Sehr genaue Resultate kann diese Methode nicht gewähren, doch ist sie weit einfacher, als ein analytisches Verfahren.

§. 120. Dokimastische Probe auf die technisch darstellbare Arsenmenge.

Allgemeines.

Der Absatz und deshalb die Darstellung des metallischen Arsens (Fliegensteins) auf den Hütten ist gewöhnlich nicht beträchtlich. Es wird meist Arseneisen oder arsenige Säure hierzu verwendet, doch würde gediegenes Arsen noch zweckmässiger hierzu benutzt werden. Sind Schwefelverbindungen in schädlicher Menge vorhanden, so zeigen sich diese deutlich durch das Resultat der Probe und kann in diesem Falle der untersuchte Körper nicht zur Darstellung des reinen Arsens verwendet werden, wenigstens nicht ohne ihm bei der Sublimation etwas Pottasche oder gebrannten Kalk zur Bindung des Schwefels zuzusetzen. Die nöthige Menge dieses Zusatzes lässt sich leicht durch einige Proben dadurch ermitteln, dass man mit ihm steigt, bis sich das durch die Sublimation gewonnene Arsen dem Anscheine nach frei von Schwefelarsen zeigt.

Verfahren.

Die Probe selbst wird auf die Art ausgeführt, dass man die Erze, welche gediegen Arsen oder Arseneisen enthalten, ziemlich fein zerkleint in eine thönerne Retorte oder ein solches an dem einen Ende geschlossenes Rohr füllt. Man nimmt wohl bis zu 25 Loth Civilgewicht und mehr zu einer Probe. Enthält das Probiergut arsenige Säure, so ist ein Zusatz von 16—20 Procent fein gepulverter, trockener Holzkohle zur Reduction derselben erforderlich, auch wird dann die Probe nach dem Einfüllen noch mit einer Lage Kohlenklein bedeckt. Reine arsenige Säure auf Arsengehalt zu untersuchen, kann füglich unterbleiben, da man weiss, dass diese in 100 Theilen 75,81 Arsen enthält; doch steht diese Menge technisch nie ganz zu gewinnen. Gewöhnlich wird aber eine unreine arsenige Säure, das graue Giftmehl (arsenige Säure, gemengt mit Arsen, auch wohl etwas Schwefel, dann mit Flugstaub von den Erzen, Kohle, Russ &c.) angewendet, dessen Gehalt keinesweges constant ist. In den nicht zu engen Hals der Retorte oder des Rohrs wird ein zusammengerolltes dünnes Eisenblech gelegt und sodann eine gut schliessende Vorlage angepasst, in deren Lutum man eine kleine Öffnung lassen muss, wenn Kohle mit zugesetzt

war. Als Vorlage kann eine grosse Kupfertute dienen, deren Öffnung man etwas erweitert hat. Retorte oder Rohr wird in einen passenden Ofen zur Sublimation des Arsens so eingelegt, dass der Hals durch die Luft gut abgekühlt werden kann. Es ist räthlich, den Theil des Rohrs zuerst zu erhitzen, welcher die Lage Kohlenklein enthält, um die Sublimation unzersetzter arseniger Säure zu vermeiden; sodann wird das ganze Rohr oder die Retorte allmählig bis zum Rothglühen erhitzt und 1—1½ Stunden in dieser Temperatur erhalten. Um ein Verstopfen des Halses, welcher das Blech enthält, durch an einer Stelle sich anlegendes Arsen zu verhüten, kann man wohl diesen Theil des Halses durch einige aufgelegte Kohlen mässig erwärmen, bevor die Sublimation beginnt; ist die Operation im Gange, so nimmt man die Kohlen wieder fort. Nach dem Erkalten wird die Vorlage untersucht, das Eisenblech behutsam aus dem vordern Halse gezogen und aufgebogen, wobei sich das anhaftende Arsen ablöst. Alles sublimierte Arsen wird sorgfältig gesammelt und gewogen; bei gerathener Probe zeigt es sich metallisch und dem grössten Theile nach krystallinisch und Probe und Gegenprobe stimmen; war die Reduction unvollständig, konnte Luft in den Retortenhals zutreten oder war mit zu geringen Mengen gearbeitet, so hat sich mehr oder weniger Arsensuboxyd oder arsenige Säure gebildet, welches das Arsen als schwarzes Pulver oder als weisse Kruste verunreinigt.

Man kennt das Arsen in zwei allotropischen Zuständen. Das eine As_α entsteht, wenn Arsen in Gasform mit einem andern erhitzten Gase (welches bei der Reduction der arsenigen Säure mittelst Kohlenpulvers Kohlensäure und Kohlenoxydgas ist) sich auf die Theile des Sublimationsapparats absetzt, welche nicht so stark erhitzt wurden. Es ist dunkelgrau, krystallisiert und oxydiert sich an der Luft besonders bei etwa $+ 40^0$ C., wobei es zu einem schwarzen Suboxyd zerfällt. Das andere As_β entsteht, wenn man Arsen stark erhitzt oder in einem Gefässe sublimiert, wo der zur Ablagerung des Sublimats bestimmte Theil dem Puncte nahe gehalten wird, bei welchem das Arsen Gasform annimmt. Es setzt sich dann aus einer Atmosphäre von nur Arsengas ab. Es ist fast weiss, stark metallglänzend, hat

ein grösseres specif. Gewicht als das vorhergehende und ist, auch in dem feinsten Pulver, unveränderlich an der Luft, selbst bei + 70⁰—80⁰ und zuweilen gar bedeutend über + 100⁰ C.

Handelswaare ist das Arsen, das Berzelius mit $As\beta$ bezeichnet und dieses muss man gewöhnlich auch bei der Probe dadurch zu erzielen suchen, dass man mit nicht zu kleinen Mengen des Probierguts arbeitet, keine zu grossen Vorlagen wählt und zu starke Abkühlung derselben verhütet. Am schönsten bildet es sich bei der Probe in den Theilen der Retorte oder des Rohrs, welche dem Feuer am nächsten lagen.

Ist das metallische Arsen nicht zu Handelswaare, sondern etwa zur Darstellung des rothen Arsenglases bestimmt, so lässt sich das Arsen in dem Zustande $As\alpha$ weiter verarbeiten. Sucht man durch die Probe letzteren Zustand zu erreichen, so lassen sich die günstigsten Umstände hierfür nach dem Gesagten leicht richtig herstellen.

§. 121. Dokimastische Probe auf die technisch darstellbare Menge arseniger Säure.

Allgemeines.

Man hat entweder einen Rohstoff auf die daraus darstellbare Menge arseniger Säure zu untersuchen, oder zu ermitteln, wie viel reine arsenige Säure in einer unreinen Säure enthalten ist.

1. Benutzung eines Rohstoffs auf arsenige Säure. Diese Probe wird, so weit mir bekannt ist, auf keiner Arsenhütte vorgenommen, da bei diesen die Beschaffenheit der Rohstoffe sich selten sehr verändert; ihre Ausführung könnte jedoch mitunter, etwa zur Begründung einer neuen Anlage &c., nützlich werden. Man kann diese Probe auf zwei Wegen vornehmen, entweder

Verfahren.

a. so, dass man die Gesammtmenge an Arsen im Probiergute durch eine Analyse oder nach der pag. 488 angegebenen Methode bestimmt, dann eine andere Quantität des Probierguts unter der Muffel auf eine solche Weise röstet, wie dieses beim grossen Betriebe auszuführen steht und nun wieder durch die Analyse oder nach obiger Methode untersucht, wie viel im abgerösteten Probiergute an Arsen zurückgeblieben ist. Die Dif-

ferenz im Arsengehalte gibt, auf arsenige Säure berechnet, die Menge der technisch darstellbaren arsenigen Säure an. Oder

b. man stellt sich für die dokimastische Probe eine Vorrichtung im verjüngten Massstabe her, welche der beim Gewinnungsprocess im Grossen benutzten nachgebildet ist. Dies geschieht etwa dadurch, dass in einen transportablen Muffelofen eine besonders zu diesem Zwecke geformte Muffel eingesetzt wird, welche bis auf einen niedrigen Muffelmund und einen kurzen Hals am hinteren Theile des Gewölbes geschlossen ist. In der Hinterseite des Muffelofens ist eine Öffnung, um durch solche eine Röhre einzubringen, welche mit dem hinteren Halse der Muffel luftdicht verbunden und lutiert wird; das andere Ende dieser Röhre ist ausserhalb des Muffelofens mit einem geräumigen und kalt gehaltenen Blechkasten verbunden, welcher im Innern mit Scheidewänden versehen ist und dadurch in mehrere Zellen getheilt wird. In der letzten derselben ist eine Öffnung für den Abzug der Gase, welche die Muffel passiert und in dem Rohre und Blechkasten die gebildete arsenige Säure abgesetzt haben. Diese Öffnung kann noch mit lockerer Leinwand überspannt sein. In der Muffel werden nun nach und nach mehrere Pfunde des zu untersuchenden, in gröbliche Stücke zerkleinten Erzes abgeröstet und dann die arsenige Säure, welche sich im Rohre und besonders im Blechkasten abgesetzt hat, zusammengekehrt und verwogen; sollte sie nicht weiss erscheinen, so müsste sie nochmals in die Muffel gebracht und von neuem verröstet werden. Man könnte auch eine an beiden Enden offene, thönerne Röhre mit einer schwachen Neigung durch einen Zugofen hindurch legen und das höher gestellte Rohrende sogleich oder durch ein zweites Rohr mit dem obigen Blechkasten verbinden. Nachdem man Erz in das Rohr gelegt hat, heitzt man den Ofen und lässt durch die untere Rohröffnung atmosphärische Luft über das glühende Erz streichen.

Auch könnte die Probe aushülfsweise in einer offenen, etwas langen Glasröhre geschehen, in welche man von dem Erze einlegt, sodann etwas neigt und das Erz in der Röhre erhitzt. Nach der Röstung wird der kalt gehaltene obere Theil der Röhre abgeschnitten und gewogen, sodann vollständig von der arseni-

gen Säure gereinigt und nach dem Trocknen wieder gewogen. Die Differenz gibt die Menge der arsenigen Säure.

2. Soll eine unreine arsenige Säure auf den Gehalt an reiner Säure untersucht werden, so kann man

Verfahren.

a. eine gewogene Quantität davon anhaltend mit Wasser kochen, dadurch die reine arsenige Säure auflösen und ausziehen und dann den unlöslichen getrockneten Rückstand wiegen. Hierbei ist zu bemerken, dass 1 Theil arsenige Säure zwar in 12 Theilen kochendem Wasser sich auflösen kann, aber beim Abkühlen nur in 20 Theilen Wasser gelöst bleibt. Man wird also zur Abkochung wenigstens das 24fache Gewicht an Wasser nehmen müssen. Ausserdem muss diese mehrere Stunden fortgesetzt und das verdampfende Wasser wieder nachgegossen werden. Auch hat man der Sicherheit wegen diese Auskochung mit Wasser noch ein oder mehrere Male zu wiederholen. Zur Controle kann man auch die Auskochung einer gewogenen Menge des Probierguts mit einer wässerigen Pottaschen- oder Sodalösung vornehmen. Es geht dann die Auflösung der arsenigen Säure ganz ungleich schneller, indem sich arsenigsaures Kali oder Natron bildet. Da jedoch das Alkali auf andere in der unreinen arsenigen Säure enthaltene Körper (antimonige Säure, Schwefelverbindungen &c.) ebenfalls einwirkt, so kann man diese Auskochung mit Pottaschenlösung nur als annähernde Controle benutzen.

b. Oder man kann in einem verschlossenen thönernen Kolben oder einer dergleichen Retorte eine Sublimation vornehmen. Es wird allein der Boden der Retorte erhitzt und dieses geschieht am einfachsten über freiem Kohlenfeuer. Der Hals der Retorte wird leicht verstöpselt und man bedarf kaum einer Vorlage. An der kälter gehaltenen oberen Wölbung (Kuppel) der Retorte setzt sich bei länger anhaltendem Feuer die sich sublimierende arsenige Säure an und sintert zu einer festen Masse zusammen, welche jedoch nicht so weich wird, dass sie wieder auf den Boden zurücktropft.

Hält die zu untersuchende arsenige Säure ausser andern mechanischen Verunreinigungen zugleich noch erhebliche Mengen Arsen oder Arsensuboxyd, so kann man deren Menge nöthigen-

falls dadurch bestimmen, dass man eine grössere Quantität des Probierguts mit Wasser oder Pottaschenlösung auskocht und den unlöslichen Rückstand bei Zusatz von Kohle einer Probe auf die darstellbare Arsenmenge unterwirft.

§. 122. Dokimastische Probe auf die Arsensulphuride.

Allgemeines. Es ist für diese Proben zu merken, dass zwar das rothe Schwefelarsen (rothes Arsenglas, Realgar) leichtflüssiger als das gelbe Schwefelarsen (gelbes Arsenglas, Rauschgelb) ist, und letzteres wieder leichtflüssiger als die arsenige Säure, dass jedoch, sollen sich die Sulphuride bei einer Sublimation erzeugen, besonders dann, wenn dieses bei der Sublimation unmittelbar aus den Erzen geschehen muss, zu ihrer Darstellung eine weit höhere Hitze erforderlich ist, als bei der sie für sich sublimiert werden können. Rothglühhitze genügt jedoch auch dann noch völlig zu diesen Proben.

Von den früher genannten Mineralien geben ausser den beiden natürlichen Arsensulphuriden nur Arsenkies ($FeS^2 + FeAs^2$), wie auch die entsprechend zusammengesetzten Kobalt- und Nickelverbindungen ($CoS^2 + CoAs^2$, Glanzkobalt, und $NiS^2 + NiAs^2$, Nickelarsenkies) bei der Sublimation in verschlossenen Gefässen anfänglich etwas Schwefelarsen. Bei der weiteren Sublimation entwickelt sich aus ihnen nur reines Arsen, indem Eisensulphuret arsenfrei zurückbleibt. Wird aber gediegenes Arsen, Arsenkies oder Arseneisen ($FeAs^2$), welche gewöhnlich nur zu Gebote stehen, mit Schwefelkies gemengt einer Destillation unterworfen, so kann je nach der Menge des angewandten Schwefelkieses aus diesem Gemenge, sowohl ein gelbes, als auch ein rothes Schwefelarsen gewonnen werden. Statt des Schwefelkieses kann man Schwefel bei der Destillation mit zusetzen; auch kann man statt obiger Arsenerze reine oder unreine arsenige Säure (sowohl mit als, namentlich bei gelbem Arsenglase, ohne Kohlenzusatz) mit einem Zusatze von Schwefelkies oder von Schwefel einer Destillation unterwerfen. Aus rothem Schwefelarsen durch Zusatz von

Schwefel bei der Destillation oder beim Zusammenschmelzen ein gelbes Schwefelarsen zu erzeugen, gelingt nicht recht, auch lässt sich durch einfaches Zusammenschmelzen in niedriger Temperatur von weissem Arsenglase mit Schwefel ein gelbes, und durch Zusammenschmelzen von metallischem Arsen mit Schwefel ein rothes Arsenglas erzeugen. Es, bilden sich jedoch hierbei, besonders im letzteren Falle, ausser dem gewünschten Farbenglase, abweichend zusammengesetzte Sublimate, welche besonders berücksichtigt werden müssen.

Zweck der Proben.

Die dokimastische Probe auf Arsensulphuride kann einen doppelten Zweck haben, einmal kann man durch sie ermitteln wollen, welche Menge Arsensulphurid aus einem vorliegenden Erze (natürliches, mit Gangart gemengtes Operment) oder Erzgemenge (Arsenkies &c. mit Schwefelkies) oder aus einem künstlichen Gemenge durch eine Sublimation zu gewinnen steht und von welcher Beschaffenheit das Product ausfällt; oder man sucht durch die Probe (Beschickungsprobe) zu erfahren, welche Zuschläge und in welcher Menge man solche bei der Destillation einer vorliegenden Substanz zusetzen muss, damit ein Arsenglas von bestimmter Farbe als Product erscheint und welche Quantität desselben man zu erwarten habe.

Für diesen letzteren Zweck ist oft eine stöchiometrische Rechnung förderlich.

Rothes Arsensulphurid ($As S^2$) besteht in 100 Theilen aus 29,971 Schwefel und 70,029 Arsen; gelbes Arsensulphurid ($As S^3$) aus 39,097 Schwefel und 60,903 Arsen. Sind die Substanzen, welche Arsen entwickeln sollen, keine rein aufbereitete Mineralspecies oder reine arsenige Säure, so muss man solche für Anstellung dieser Rechnung zuvor einer Probe auf die darstellbare Arsenmenge unterwerfen. Dasselbe gilt für Schwefelkies und Schwefel, welche man dann zuvor einer Probe auf Schwefel (siehe den folgenden Abschnitt) zu unterziehen hat. Nach dem Ausfalle dieser Proben lässt sich dann annähernd berechnen, welche verhältnismässige Mengen der Substanzen für die Gewinnung eines verlangten Arsensulphurides gemeinschaftlich der Destillation zu unterwerfen sind. Nie darf man jedoch versäumen, das Resultat der Berechnung durch die Aus-

führung einer Probe nach den berechneten Verhältnissen zu controlieren.

Producte der Arsenhütten.

Bei der hüttenmännischen Gewinnung der Arsensulphuride bezweckt man jedoch keineswegs, bestimmte constante chemische Verbindungen herzustellen, sondern man hat die Erzeugung einer bestimmten Farbe zum Ziele, da sich nach der Schönheit und Reinheit derselben ganz vorzugsweise der Preis der Arsensulphuride richtet. Für die Gewinnung eines schön rothen Glases muss man das stöchiometrische Verhältnis noch ziemlich genau einhalten, auch Einmengungen von arseniger Säure zu vermeiden suchen.

Die im Grossen angewandten Methoden, Realgar darzustellen, stimmen alle darin überein, dass man metallisches Arsen in einem geeigneten Verhältnisse mit Schwefel vereinigt, sei es unmittelbar durch eine gemeinschaftliche Sublimation passender Erze (Arsen- und Schwefelkies), oder durch ein Zusammenschmelzen und nachheriges Sublimieren von metallischem Arsen und Schwefel, oder durch Zusammenschmelzen von Arsenkies und Schwefel und nachheriges Sublimieren.

Schwefelkies gibt nach der stöchiometrischen Rechnung beim Erhitzen unter Luftabschluss 23 Procent Schwefel ab ($7\ FeS^2 = FeS^2 + 6\ FeS + 6\ S$), die Hüttenanlagen liefern meist nur 15—18 Procent. Arsenkies entlässt unter gleichen Verhältnissen höchstens 46 Procent Arsen ($FeS^2 + FeAs = 2\ FeS + As$), so dass nach dem stöchiometrischen Verhältnis 130 Schwefelkies und 152 Arsenkies 100 Realgar liefern. Man nimmt in der Praxis gewöhnlich gleiche Theile von beiden. Ein Gehalt an arseniger Säure macht den Realgar zu seinen gewöhnlichen Verwendungen (Reduction des Indigos, Hagelgiesserei &c.) weniger brauchbar.

Das gelbe Arsenglas, im Grossen durch Zusammenschmelzen von arseniger Säure und Schwefel oder durch Sublimieren eines Gemenges derselben dargestellt (gewöhnlich 100 arsenige Säure und 15 Schwefel, während das stöchiometrische Verhältnis 73 Schwefel erfordert), ist fast stets ein gelbfarbiges Gemenge von gelbem Arsensulphurid und arseniger Säure, welche zu einem homogenen Ganzen verbunden sind. Ein Drittel, oft schon $1/_6$ oder noch weniger Schwefel, als die

stöchiometrische Rechnung verlangt, reicht hin, um die arsenige Säure hübsch gelb zu färben, was man für die Beschickungsproben sehr zu berücksichtigen hat.

Probierverfahren.

Die Destillation der Proben auf Arsensulphuride wird ausgeführt wie eine Probe auf Arsen, nur lässt man das zusammengebogene Eisenblech aus dem Retortenhalse fort. Ist hierbei arsenige Säure mit in das Rohr oder die Retorte gebracht, so muss stets im Lutum eine kleine Öffnung bleiben, wenn auch keine Kohle mit zugesetzt ist, da sich dann schweflige Säure entwickelt. Fallen die bei der Probe sublimierten oder abdestillierten Arsengläser streifig oder nicht ganz gleichmässig in der Farbe aus, so muss das Product bei möglichst abgehaltenem Luftzutritt und gelinder Hitze zusammengeschmolzen und dann erst die Farbe beurtheilt werden. Dabei lässt sich durch Zusatz von Schwefel, Arsen oder schon fertigem Arsenglas die Farbe bei Realgar heller oder dunkler machen.

Gutes Realgar hat eine morgenrothe, ins Hyacinthrothe und Bräunliche übergehende Farbe, pomeranzengelben Strich und ist durchscheinend; Rauschgelb ist von citronen- bis pomeranzengelber Farbe.

Man kann auch ohne Sublimation durch einfaches Zusammenschmelzen von reiner arseniger Säure mit wenigen Procenten gereinigtem Schwefel ein gelbes Arsenglas gewinnen, ebenso auch durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit feingepulvertem Arsen ein rothes Arsenglas. Dieses Zusammenschmelzen kann bei gelinder Hitze, im Grossen in bedeckten eisernen Kesseln oder retortenartigen Vorrichtungen mit Vorlagen, bei den dokimastischen Proben am besten in kleinen Glaskolben geschehen.

Siebenzehnter Abschnitt.

Proben auf Schwefel und auf Rohstein (Lech).

§. 123. Dokimastische Untersuchung der Schwefelerze.

Erze.

Der Berg- und Hüttenmann betrachtet nur gediegenen Schwefel und solchen enthaltende erdige Körper (Schwefelerden), dann höhere Schwefelungsstufen der Metalle, namentlich die des Eisens und Kupfers (Schwefelkies, Kupferkies) als Schwefelerze.

Erstere Erze lassen fast ihren ganzen Schwefelgehalt bei der hüttenmännischen Bearbeitung gewinnen, letztere dagegen bei dem gegenwärtigen Stande der Hüttenkunde nur einen Theil desselben, nemlich nur denjenigen, welchen die höheren Metallschwefelungen bei einer Destillation, sich zu niedrigeren Schwefelungsstufen zersetzend, abgeben können [1]). Bei dieser zweiten Klasse von Erzen interessiert es also den Hüttenmann in Bezug auf Schwefelgewinnung nicht, den ganzen Schwefelgehalt des Erzes zu erfahren. Diesen zu bestimmen, ist auf dokimastischem Wege auch weder bei diesen, noch anderen Erzen und Hüttenproducten möglich und kann nur durch Hülfe der analytischen Chemie geschehen. Die nachfolgende erste dokimastische Probe

---

[1]) In Sicilien, welches jährlich über 1 Million Centner Schwefel aus Erzen (Erden) erzeugt, welche gediegenen Schwefel enthalten, werden Erze mit 32—34 Procent Schwefel für sehr reiche, mit 25—26 Procent für reiche, mit 16—18 Procent für gute, mit 8—9 Procent für mittlere und mit 3—5 Procent für arme gehalten. Die Krakauer Schwefelerden enthalten 5—20 Procent Schwefel und das Ausbringen beträgt gewöhnlich nur 7—10 Procent. Reiner Schwefelkies (FeS^2) ändert sich beim Glühen für sich in geschlossenen Gefässen in Magnetkies ($6\,FeS + FeS^2$) nach Strohmeyer um; 100 Theile desselben müssten demnach 23,1 Theile Schwefel geben, die Hüttenanlagen liefern aus ihm meist nur 15—18 Procent. Kupferkies $Cu^2S + Fe^2S^3$ mit 37 Procent Schwefel liefert noch weniger.

auf Schwefel gibt nur den zur Zeit hüttenmännisch ausbringbaren Schwefelgehalt der Erze an.

Verfahren.

1. Destillierprobe. Von dem trockenen und in gröbliche Stücke gepulverten Erze wird $1/_4$—1 Pfund Civilgewicht abgewogen und in eine Retorte oder Röhre gefüllt, diese in einen passenden Ofen gelegt und nachdem der Hals der Retorte oder Röhre wie bei der Probe auf Quecksilber (pag. 396) mit einer theilweise mit Wasser gefüllten und kühl gehaltenen Vorlage durch einen kurzen feuchten Papier- oder Leinwandcylinder in Verbindung gebracht ist, wird bei allmählig steigender Hitze so lange gefeuert, bis aller abdestillierbare Schwefel sich entwickelt hat und sich kein Schwefel weiter in der Vorlage mehr ansammelt. Um dieses gut beobachten zu können, wähle man als Vorlage ein gläsernes Gefäss. Bei solchen Erzen, welche den Schwefel gediegen enthalten, kann man für die Destillation eine gläserne Retorte wählen, da bei der Untersuchung derselben die Hitze nicht höher gesteigert zu werden braucht, als gutes Glas aushält; bei den Erzen der zweiten Art muss jedoch die Hitze so gross sein, dass eine gläserne Retorte weich wird und so Gefahr ist, dass sie durch das Gewicht des Erzes zerdrückt und zerrissen wird; für diese Erze muss man daher eine thönerne Retorte wählen, welche jedoch nicht porös sein darf und welche man zweckmässig vorher mit einer schwachen Lage eines steifen Breies aus Lehm und Kochsalz (etwa gleiche Theile) überzogen hat, um sicherer die etwa vorhandenen feinen Poren zu verstopfen und zuzuschmelzen. Die Hitze muss bei diesen Erzen bis zur vollen Rothgluth gesteigert werden. Sind diese Erze reich, so werden sie vor dem Einfüllen zweckmässig mit Quarzsand vermengt, um ein Zusammenbacken derselben zu verhüten, da dieses eine Behinderung der Schwefelsublimation zur Folge haben würde. Bei armen Erzen oder denen der ersten Art ist dieser Zusatz überflüssig.

Der gewonnene Schwefel hat sich theils in der Vorlage angesammelt, theils im Retortenhalse angesetzt; das Innere des Retortenhalses muss recht glatt sein, um den Schwefel leicht und vollständig ablösen zu können. Der Schwefel wird bei 100° C.

Schwefelsäurefabrikation, falls nicht ein Arsengehalt der Erze &c. noch modificierend einwirkt.

§. 124. Ausmittelung des in rohen oder gerösteten Erzen und Hüttenproducten enthaltenen Schwefelgehaltes.

A. Verfahren auf trockenem Wege (Rohstein- oder Lechprobe).

Zweck der Probe.

Der Zweck, für welchen man eine Probe auf Rohstein oder Lech anstellt, kann sehr verschieden sein. Man kann durch sie z. B. ermitteln wollen, ein wie grosses Ausbringen an Rohstein (Lech) man bei einem hüttenmännischen Concentrationsschmelzen behufs der Anreicherung armer Gold- und Silbererze aus einer gegebenen Beschickung zu erwarten habe, oder wie weit eine beim Hüttenbetriebe ausgeführte Abröstung vorgeschritten ist, oder wie viel Rohstein ein als Zuschlag zu gebendes, Schwefelkies enthaltendes Erz erwarten lässt, oder auch wie weit die mechanische Aufbereitung silberhaltiger Fahlerze, nickelhaltiger Kobalterze &c. getrieben ist, oder wie gross die Menge des aus einem vorgerösteten oder rohen Kupfererze zu hoffenden Steinfalles ist u. dgl. Stets aber ist der allgemeine Zweck bei der Probe auf Rohstein, die in dem Probiergute enthaltenen Schwefelmetalle und die diesen analogen Arsen- und Antimonverbindungen mit geeigneten Zuschlägen (Borax, Glas, Kohle &c.) zu einem Korne (Rohstein, Lech) zusammenzuschmelzen und von den im Probiergute enthaltenen erdigen Substanzen und verschlackbaren Metalloxyden zu trennen; die gleichzeitig vorhandenen schwefelsauren, arsenigsauren &c. Metallsalze werden durch einen Zusatz von Kohlenstaub, Kolophonium Pech oder Harz in Schwefel-, Arsen- &c. Metalle reduciert und fliessen bei der Probe mit dem Rohsteinkorn zusammen. Der Zuschlag von Borax, Glas &c. soll dazu dienen, die erdigen und verschlackbaren Substanzen in einen sehr dünnen Fluss zu bringen, damit sich der Rohstein leicht zu einem einzigen Korne vereinigen könne. Alle im Probiergute enthaltenen höheren

Schwefelungsstufen oder Arsenverbindungen werden bei diesem Schmelzen in entsprechende niedrigere Schwefel- und Arsenverbindungen umgeändert. Man erfährt also durch das Gewicht des bei der Probe erhaltenen Rohsteinkorns nicht die Menge der wirklich in einem Probiergute enthaltenen Schwefel- und Arsenmetalle, sondern man erhält nur ein Anhalten, wie hoch sich der Rohsteinfall aus dem Probiergute belaufen würde, wenn man solches beim grossen Betriebe im Schachtofen mit Kohlen schmilzt und bei diesem Schmelzen für die Bildung einer guten Schlacke sorgt, und dieses ist auch gewöhnlich der praktische Zweck, welchen man durch die Proben auf Rohstein erreichen will. Genau wird zwar das Resultat der Probe mit dem grossen Hüttenbetriebe selten übereinstimmen, da bei letzterem noch mehrere Umstände modificierend einwirken, aber diese Proben geben unter solchen Umständen ein sehr gutes Schätzungsmittel und sind für manchen Zweck zu empfehlen.

Verfahren.

Die Vorschriften zur Anstellung der Proben auf Rohstein oder Lech weichen etwas, doch nicht sehr wesentlich von einander ab. Am allgemeinsten wird zu 1 Probiercentner des fein aufgeriebenen Probierguts ein bis zu 1—3 Centner gehender Zuschlag von Boraxglas, auch wohl ausserdem noch $\frac{1}{4}$—1 Centner metallfreies Glaspulver oder statt dessen, was jedoch weniger zweckmässig ist, etwas Flussspath, zugemengt, ferner einige (bis 10) Pfund Kohlenstaub oder, was sich für manches Probiergut noch zweckmässiger erweist, 6—10 Pfd. Kolophonium, wenn Metalloxyde oder schwefelsaure Salze vorhanden sind. Eine für viele Fälle passende Beschickung ist 1 Centner Erz, 2—3 Centner Borax (oder $1\frac{1}{2}$ Centner Boraxglas), 1 Centner Glas und 10 Pfund Kolophonium.

Zu Schemnitz nimmt man auf 1 Centner Probiermehl 8 Centner Lechfluss, bestehend aus 3 Glas und 1 Borax, nebst Kochsalzdecke.

Die Probe wird in einen gewöhnlichen kleinen Thontiegel oder in eine Probiertute eingefüllt, mit einer Lage Kochsalz (2—3 Centner) bedeckt, hierauf mit einem auflutierten Thondeckel verschlossen und $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ Stunden lang in eine scharf glühende Muffel oder einen gleich wirkenden Tiegelofen gestellt,

so dass die ganze Masse bei abgehaltenem Luftzutritte in dünnen Fluss kömmt.

Der ausgebrachte Rohsteinkönig, welcher wenigstens $\frac{1}{4}$" hoch mit Schlacke bedeckt sein muss, kann seinem Ansehen und äusseren Verhalten nach nur in einzelnen Fällen und auch dann nur ganz entfernt annähernd etwas über die Art der Schwefel &c. Metalle bestimmen; dieses ist auch nicht Zweck der Probe, welcher man gewöhnlich nur Erze und Hüttenproducte unterwirft, über deren Metallgehalte man bereits anderweitig mehr oder weniger Kenntnis hat.

Nachdem die Probe in dünnem Flusse gewesen ist, lässt man sie langsam erkalten. Beim Aufschlagen muss man behutsam verfahren und das erhaltene Rohsteinkorn, welches sich bei gerathener Probe leicht und vollständig von der Schlacke trennen lässt, bald wiegen, weil Rohsteinkönige, welche reich an Schwefeleisen sind, schon nach 1—2 Stunden zu einem schwarzen Pulver an der Luft zerfallen, wozu ein Gehalt an Schwefelnatrium viel beiträgt. Ein solcher Stein ist für die Roharbeit besonders erwünscht. Rohsteinkönige dieser Art zeigen sich auf dem Bruche feinkörnig und haben eine gelbliche oder grünlich graue Farbe. Rohsteinkönige, welche neben einem nicht unbeträchtlichen Gehalte an Schwefeleisen viel Arsen oder Antimon enthalten, sind auf dem Bruche feinkörnig, weissgrau und zerfallen erst nach mehreren Tagen. Ist der Gehalt an Schwefeleisen sehr gering, der an Arsen- und Antimonmetallen dagegen sehr bedeutend, so zerfallen die speiseartigen Rohsteinkönige gar nicht; ebenso zerfallen die nicht, welche viel Schwefelblei neben Schwefeleisen enthalten und diese sind dann weissgrau und mehr oder weniger blätterig auf dem Bruche. Die Strengflüssigkeit der Zinkblende erschwert die Rohsteinproben sehr, wenn sie neben Schwefeleisen in bedeutender Menge vorhanden ist, und man sucht durch starken Boraxzuschlag und hohe Schmelztemperatur das Zink möglichst zu entfernen. Der Rohsteinkönig wird dann strahlig auf dem Bruche, zerfällt auch nicht an der Luft. Wächst der Gehalt an Blende so sehr, dass er vorherrschend wird, so ist kaum noch oder gar nicht mehr eine Probe auf Rohstein möglich, da dann, selbst bei erhöhetem

Zusatze von Borax, die Schlacke ganz mit Blende durchzogen zu sein pflegt und nur ein zu kleines oder gar kein gesondertes Rohsteinkorn erfolgt, wenn nicht gleichzeitig Blei vorhanden ist. Man pflegt wohl, ist merklich Blende im Probiergute enthalten, die Kochsalzdecke stärker zu nehmen, da hierdurch die Abtrennung des Rohsteins erleichtert wird.

Bei bleiischen und blendereichen Geschicken ist das Resultat der Probe zu verwerfen.

L e c h a r m e E r z e erfordern zur Ansammlung ihres Lechgehaltes einen Zusatz von Kupfer, damit sich der Lech gut von der Schlacke trennt, oder einen Zusatz von reinem Kies mit bekanntem Lechgehalte, der dann in Abrechnung gebracht wird.

Werth der Lechprobe.

Die Lechprobe bezweckt hauptsächlich die Bestimmung des Gehaltes an Schwefeleisen in einem Erze, welches bei Schmelzprocessen zugeschlagen wird, um vorhandenes Blei, Kupfer und Silber (Gold geht mechanisch in den Lech) zu schwefeln, die geschwefelten Metalle, gegenüber der Menge Gebirgsarten, in einer geringern Lechmenge anzusammeln und auch theilweise zur Bildung eines leichten Schlackenflusses durch Erzeugung eines Eisenoxydulsilicates beizutragen. Die Lechprobe entspricht demnach nur dann ihrem Zwecke vollständig, wenn das Erz ausser Schwefeleisen keine anderen Schwefelmetalle enthält, die mit in den Rohstein gehen. Kommen in dem Erze Kupfer, Blei, Antimon, Arsen und Zink vor, so lässt sich aus den Angaben der Probe der Einlösungswerth der Kiese ohne Weiteres nicht ableiten, es müssen dann die Mengen der vorhandenen anderen Schwefelmetalle in ihren diesfälligen eigenthümlichen Einflüssen, gegenüber der Menge des vorhandenen Schwefeleisens, mit Bezug auf den in Anwendung stehenden Metallausbringungsprocess in Anschlag gebracht werden, weil deren Anwesenheit ungemeine Modificationen im Werthe der Kiese hervorbringt [1]).

Ein K u p f e r k i e s gehalt in den Geschicken wirkt mehr vortheilhaft als nachtheilig, nicht nur wegen der Affinität des Kupfers zum Silber (wodurch allerdings die Extraction des Sil-

[1]) Markus in der Österr. Zeitschr. Nr. 6, 19, 20, 35, 36 de 1856.

bers durch Blei erschwert wird), sondern auch dadurch, dass er eine bessere Separation des Leches von der Schlacke bewirkt. Schwefelblei verhindert nicht nur die Verschlackung des Silbers, sondern ist auch, wie der Kupferkies, ein vorzügliches Ansammlungsmittel für das Gold. Schwefelantimon und Schwefelarsen geben, in grösserer Menge vorhanden, zur Speisebildung Veranlassung, verlängern den Hüttenprocess und erhöhen den Silber- und Goldverlust durch Verflüchtigung in Folge der öfters erforderlich werdenden Verröstung. Schwefelzink ist die schädlichste Beimengung; dasselbe erschwert die Lechbildung und die Ansammlung des Silbers und Goldes, stört durch Ansatzbildung und seine Strengflüssigkeit den normalen Ofengang, veranlasst Silberverluste durch Verflüchtigung, vermindert das specif. Gewicht des Steins, so dass er sich von der Schlacke nur schwierig trennt &c. Es ist deshalb oft von Wichtigkeit, für solche zinkischen Erze nicht blos den Lechgehalt, sondern das Verhältnis des Schwefeleisens zum Schwefelzink festzustellen, was auf massanalytischem Wege (wie folgt) geschehen kann.

Die Kies- und Silberschlieche oder Leche werden in concentrierter Schwefelsäure bei Kochhitze zersetzt, wobei sich im Wasser unlösliche basische Eisenoxyd- und Oxydulsalze erzeugen. Diese zerlegt man mit Schwefelnatrium und zersetzt die gebildeten Schwefelmetalle mit Schwefelsäure, wobei sich die in der Säure unlöslichen Schwefelungen von den löslichen trennen. Man kocht zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs, filtriert, wobei Schwefelblei, Schwefelkupfer, Schwefelsilber, Gold, Quarz, unzersetzte Silicate &c. auf dem Filter bleiben, oxydiert das Eisen im Filtrat durch Salpetersäure oder chlorsaures Kali und fällt dasselbe aus der heissen Lösung mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction, wobei das Zink in Lösung bleibt. Man lässt absetzen, dekantiert, filtriert, versetzt das Filtrat mit Schwefelnatrium und bestimmt das Zink nach der Schwarz'schen oder Altenberger Methode (pag. 419 und 420).

Das Eisenoxydhydrat wird vom Filter mit verdünnter Salzsäure weggelöst, die Eisenchloridlösung durch Kochen mit Zink

zu Chlorür reduciert und das Eisen nach dem Margueritte'schen Verfahren (pag. 274) ermittelt.

Ein Kupfer-, Blei-, Silber- und Goldgehalt lässt sich in dem ursprünglichen Niederschlage bestimmen.

Wenngleich die Scheidung des Eisens vom Zink mittelst Ätznatrons nicht absolut ist, so ist sie für den vorliegenden Zweck hinreichend genau.

Auf den Werth der Geschicke influiert auch noch der Quarzgehalt. Derselbe erfordert zu seiner Neutralisation eine Zutheilung von Kalk, wodurch sich eine grössere Menge Schlacken erzeugt, die eine Erhöhung der Schmelzkosten und des Metallverlustes herbeiführt.

B. Titriermethode.

Allgemeines.

Die beschriebene Lechprobe bietet kein sicheres Anhalten dar, um in einem gerösteten Erze oder Hüttenproducte den Gehalt an Schwefel, welcher theils als solcher an Metalle, theils als Schwefelsäure an Metalloxyde gebunden sein kann, annähernd zu bestimmen. Nachstehendes, von Th. Richter auf den Freiberger Hütten für die Prüfung gerösteter Erze auf einen Rückhalt an Schwefel und Schwefelsäure eingeführtes Verfahren[1]) gibt in kurzer Zeit genaue Resultate.

Verfahren.

1 Gramm möglichst fein aufgeriebenes Erz wird mit 2 Gramm reinem kohlensauren Kali oder eben so viel entwässertem schwefelsäurefreien kohlensauren Natron und 2 Gramm Salpeter in einer Porzellanschale zusammengerieben, in ein Schälchen von starkem Eisenblech von 1 Zoll Tiefe und $2\frac{1}{4}$ Zoll oberem Durchmesser gethan und vier solcher Schälchen entweder unmittelbar auf den Boden einer nicht zu stark rothglühenden Muffel oder besser auf bereits schon in der Muffel zu diesem Behufe stehende Probierscherben gesetzt. Ist die Masse nach 5—8 Minuten ruhig geworden, so nimmt man die Schälchen aus dem Ofen, lässt erkalten, weicht die Masse mit siedendem Wasser auf, filtriert die Flüssigkeit in ein kleines Becherglas und wäscht den Rückstand mit möglichst wenig Wasser aus. Das Filtrat

---

[1]) Plattner, die metallurg. Röstprocesse. Freiberg 1856, p. 378.

wird unter allmähligem, aber starkem Zusatz von Salzsäure bis zur Austreibung der salpetrigen Säure auf dem Sandbade erhitzt und sodann aus einer Quetschhahnbürette, die in 1/4 Cubiccentimeter eingetheilt ist, so lange titrierte Chlorbariumlösung hinzugefügt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Man setzt die Chlorbariumlösung zu der heissen Probeflüssigkeit allmählig zu, indem man nach dem jedesmaligen Zusetzen und Umrühren dem Niederschlag Zeit zum Absetzen lässt, was gewöhnlich nach einigen Minuten geschehen ist. Der bei neuem Zusatz niederfallende schwefelsaure Baryt erscheint als eine weisse Wolke. Kennt man den ungefähren Schwefelgehalt der gerösteten Erze, wie in Freiberg, so wird das Verfahren dadurch abgekürzt, dass man gleich die ungefähr erforderliche Chlorbariummenge zusetzt und dann mit einem allmähligen Zusatze davon fortfährt.

Eine solche Probe erfordert etwa 2 Stunden Zeit. Bei Zuhülfenahme mehrerer Büretten lassen sich in derselben Zeit 4 Proben ausführen. 1 Cubiccentimeter der Chlorbariumlösung enthält 0,152 Gramm reines krystallisirtes Chlorbarium, welche 0,050 Gramm Schwefelsäure oder 0,020 Gramm Schwefel ausfällen.

Achtzehnter Abschnitt.

Dokimastische Untersuchung der Brennmaterialien.

§. 125. Allgemeines.

Eigenschaften der Brennstoffe.

Die zur Erzeugung von Wärme in der Technik angewandten Brennmaterialien werden entweder dem Pflanzenreiche (Holz) und dem Steinreiche (Torf, Braunkohlen, Steinkohlen, Anthracit) entnommen oder sie werden aus diesen sogenannten rohen Brennstoffen durch Erhitzen bei mehr oder weniger vollständiger Abschliessung von Luft (Verkohlen, Ver-

coken) künstlich dargestellt (Holzkohle, Torfkohle, Cokes aus Braun- und Steinkohle). Die natürlichen oder rohen (vegetabilischen und fossilen) Brennmaterialien sind organischen Ursprungs und bestehen im Wesentlichen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (zuweilen mit geringen Mengen Stickstoff) und gewissen unorganischen Verbindungen, welche beim vollständigeren Verbrennen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu Kohlensäure und Wasser als Asche zurückbleiben.

Beim Erhitzen unter Luftabschluss (trockne Destillation, Verkohlen, Vercoken) gehen die genannten Elementarstoffe andere Verbindungen ein, indem sie den Gesetzen der Verwandtschaft folgen; zunächst verbindet sich der Sauerstoff mit dem Wasserstoff zu Wasser und dann die dabei überschüssig bleibende Gasart mit dem Kohlenstoff zu Kohlensäure oder Kohlenoxydgas und zu Kohlenwasserstoff. Diese Verbindungen entweichen theils als mehr oder weniger brennbare Gase, theils verdichten sie sich zu Flüssigkeiten (Theer, essigsaurem oder ammoniakalischem Wasser). Bei dieser Umsetzung der Atome bleibt von Sauerstoff oder Wasserstoff niemals so viel übrig, dass davon sämmtlicher Kohlenstoff in flüssige oder gasförmige Verbindungen verwandelt wird, in Folge dessen sich ein Theil desselben, mit den Asche gebenden Bestandtheilen vereinigt, als Kohle ausscheidet. Je mehr Sauerstoff ein Brennmaterial enthällt, um so geringer ist die Ausbeute an Kohle und an brennbaren Gasen, je mehr Wasserstoff, um so grösser an brennbaren Gasen. Das Verhältnis des Wasserstoffs zum Sauerstoff ist im Holze wie 1 : 7, im Torfe 1 : 6, im fossilen Holze 1 : 6, in der Braunkohle 1 : 4, in der Steinkohle 1 : 3 oder 2, im Anthracit 1 : 1. Mit abnehmendem Sauerstoff nimmt der Kohlenstoff in demselben Verhältnis meistentheils zu; während er bei dem Anthracit etwa 90 Procent beträgt, sinkt er in der eigentlichen Steinkohle bis zu 80 Procent, in der Braunkohle bis zu 70 Procent, im fossilen Holze und Torf zu 60 Procent und im Holze zu 50 Procent. Bei den zahllosen Uebergängen der einen Gattung in die andere erleidet dieses Verhältnis Modificationen. Je reicher ein Brennmaterial

an Kohlenstoff wird, eine um so grössere Hitze entwickelt dasselbe im Verbrennen, ist jedoch auch um so schwerer entzündlich (Anthracit); mit zunehmendem Wasserstoffgehalt wird die Entzündlichkeit grösser. Der Wasserstoff entweicht beim Anzünden schon bei einer unter der Rothgluth liegenden Temperatur.

Die Unvollkommenheit der meisten Feuerungsvorrichtungen gestattet keine vollständige Verbrennung der Brennstoffe, sondern es findet gleichzeitig eine Verkohlung derselben statt. Während sich nämlich an ihrer Oberfläche der am leichtesten oxydable Bestandtheil, der Wasserstoff, mit dem Sauerstoff der Luft verbindet, wirkt die dabei entwickelte Hitze auf das Innere der Stücke verkohlend ein, in Folge dessen brennbare Gase daraus hervortreten. Diese entzünden sich und bilden die Flamme, während der nebst der Asche zurückbleibende Kohlenstoff sich oberflächlich allmählig mit Sauerstoff verbindet und Glühefeuer gibt. Die künstlichen Brennmaterialien (Holzkohlen, Torfkohlen, Cokes von Braun- und Steinkohlen) werden hauptsächlich zur Erzeugung von Glühefeuer benutzt, die rohen zu Flammenfeuer. Je mehr Wasserstoff ein rohes Brennmaterial enthält, eine um so längere Flamme pflegt dasselbe zu geben, je mehr Kohlenstoff, eine um so kürzere Flamme, dagegen mehr Glühefeuer. Beim Flammenfeuer liegt der heisseste Punct an der Peripherie der Flamme, beim Glühefeuer unmittelbar auf der glühenden Oberfläche.

Zweck der dokimastischen Proben.

Es sollen nun einige Versuche hier angegeben werden, welche sich meist mit den gewöhnlichen Utensilien des Probierers anstellen und ohne besondere Schwierigkeiten ausführen lassen.

Aus den Resultaten, welche diese Versuche liefern, lässt sich allerdings nicht immer vollständig über den Werth und die Anwendbarkeit eines Brennmaterials zu bestimmten metallurgischen Zwecken urtheilen, da ausser den durch eine dokimastische Untersuchung zu erörternden möglichen Eigenschaften der Brennmaterialien noch viele andere Eigenthümlichkeiten derselben von dem Hüttenmanne in Betracht gezogen werden müssen;

ganz abgesehen von den oft fast ganz allein entscheidenden merkantilischen und ökonomischen Verhältnissen.

Alle Erfahrungen, welche die Hüttenkunde über die Anwendbarkeit und Bevorzugung gewisser Brennmaterialien zu den besondern hüttenmännischen Operationen gesammelt und theilweise zusammengestellt hat, muss der Hüttenmann kennen und benutzen, wenn er über ein bestimmtes Brennmaterial zu einem bestimmten Zwecke ein sicheres Urtheil fällen will. Aber es werden ihn oft die Resultate der dokimatischen Versuche bei seinem Urtheile leiten können und nicht weniger häufig werden ihm diese Versuche als Vorarbeit fast unerlässlich sein.

Ganz besonders tritt dieser Umstand bei der Beurtheilung der Brennmaterialien aus dem Mineralreiche ein.

Ohne vorgängige Versuche im Laboratorio anstellen zu wollen, wird man immer gezwungen bleiben, um die Brennkraft und Anwendbarkeit eines für den hüttenmännischen Gebrauch bestimmten Brennmaterials zu erfahren, dieses sofort in dem Ofen, auf dem Roste &c. versuchsweise anzuwenden, für den es verwendet werden soll, und die Wirkung zu beobachten, welche es liefert. Ist es dann möglich, die Beobachtung rein und sicher zu machen, so geschieht die Bestimmung der Brenn- und Heizkraft, wie der Anwendbarkeit überhaupt auf eine Art und Weise, deren Zuverlässigkeit durchaus nicht bezweifelt werden kann. Allein diese Art, die Heizkraft &c. zu bestimmen, hat dennoch in nicht wenigen Fällen sehr viel Unangenehmes und kann sie wenigstens sehr zeitraubend und kostspielig werden. Man wolle unter den vielen möglichen Fällen z. B. bei einer Schachtofenschmelzung für ein bisher übliches bekanntes Brennmaterial ein anderes substituieren, so wird eine mehr oder weniger lange Zeit erforderlich sein, um für das neue unbekannte Brennmaterial erst wieder das rechte Verhältnis des Erzsatzes &c. zu finden. Irrungen und Abweichungen von diesem richtigen Verhältnisse sind anfänglich fast unvermeidlich, wodurch Störungen im Schachtofengange, schlechtes Ausbringen, Verluste &c. Folgen sind. Es ist sogar möglich, dass sich ein nicht beachteter hoher Aschengehalt des neuen Brennmaterials oder ein anderer nicht gekannter Nebenbestandtheil desselben oder

sonst eine, jetzt erst zur Evidenz gelangende Beschaffenheit desselben es für den beabsichtigten Zweck ganz unbrauchbar erscheinen lässt und dadurch die Folgen der versuchsweisen sofortigen Substitution noch verschlimmert werden.

Vorgängige dokimastische Versuche können nun zwar die eben angedeutete Versuchsanwendung des neuen Brennmaterials nicht entbehrlich machen, aber sie können dieser wesentlich vorarbeiten, sie sehr erleichtern und abkürzen, auch etwa vorliegende, mehr oder weniger erschwerende Umstände oder gar die Unmöglichkeit der Anwendbarkeit voraussehen lassen.

Ein anderes Beispiel ist die Lösung der Aufgabe: wie viel eines vorliegenden Torfs oder Steinkohle wird man bei entsprechender Änderung des Rostes &c. nöthig haben, um in einem Glühofen dieselbe Wirkung zu erlangen, welche man bisher mit einer bestimmten Quantität Holz oder einer andern Torfsorte erzielte?

Eine dokimastische Untersuchung der Brennmaterialien macht es auch möglich, zwei oder mehrere Hüttenprocesse, welche unter gleichen oder mehr oder weniger verschiedenen Verhältnissen mit gleichen oder verschiedenen Erzen ausgeführt werden, in Bezug auf Ökonomie des Brennmittelverbrauchs rationeller vergleichen zu können, als es ohne derartige Untersuchungen möglich ist.

Die dokimastische Untersuchung der Brennmaterialien erstreckt sich nun auf folgende 11 Puncte:

1. Auf eine Untersuchung des äussern Ansehens des Brennmaterials, Grad der Lockerheit oder Dichtigkeit desselben, Bruchansehen, Grösse und Form der einzelnen Stücke &c.

2. Auf die Bestimmung des adhärierenden Wassergehaltes.

3. Auf die Ermittelung des specif. Gewichtes.

4. Auf die Bestimmung des absoluten Wärmeeffectes (der Brennkraft).

5. Auf die Ermittelung des specif. Wärmeeffectes.

6. Auf die Ermittelung des pyrometrischen Wärmeeffectes oder der Heizkraft.

7. Auf die Ermittelung der Qualität und Quantität der festen Verkohlungsproducte.

8. Desgl. der flüchtigen Producte bei der Verkohlung.

9. Auf die Bestimmung eines Schwefelgehaltes.

10. Auf die Bestimmung des Aschengehaltes der Qualität und Quantität nach.

11. Auf die Bestimmung der übrigen Eigenschaften, welche das Brennmaterial beim Verbrennen und Verkohlen zeigt.

§ 126. Untersuchung des äusseren Ansehens eines Brennmaterials, Grad der Lockerheit oder Dichtigkeit desselben, Bruchansehen, Grösse und Form der einzelnen Stücke &c.

Allgemeines

Das äussere Ansehen, sowie das Bruchansehen eines Brennmaterials lässt oft schon wichtige Schlüsse auf seine Verwendbarkeit zu einem bestimmten Zwecke machen (Vorhandensein von Schwefelkies, Gyps, Zerklüftung, Einlagerung erdiger Stoffe &c.). Von der grösseren oder geringeren Lockerheit hängt hauptsächlich der Grad der Entzündlichkeit und die erforderliche Anwendung von mehr oder weniger stark gepresster Luft ab, desgleichen der Abgang beim Transport durch Reibung der einzelnen Stücke an einander und die dadurch veranlasste Verwandlung von ganzen Stücken in ein mehr oder weniger brauchbares Pulver. Playfair und de la Beche [1]) suchten für diesen Abgang beim Transport oder für den Grad der Cohäsion von Steinkohlen, Schrötter [2]) für Braunkohlen einen wenigstens relativen Massstab dadurch zu gewinnen, dass sie verschiedene Proben gleichlang in einer Trommel rotieren liessen und den gebildeten Staub absonderten und wogen. Man kann alsdann die Cohäsion in Procenten Kohle ausdrücken, welche nach der Behandlung im Rollfass auf einem Sieb von 1 Quadratzoll Maschenweite zurückbleiben.

Die Grösse und Form der Stücke ist z. B. von wesentlichem Einflusse auf den Raum, den ein Brennstoff beim Aufstauen ein-

---

[1]) Dingl. CX, 212, 263; CXIV., 346. — Liebig's Jahresber. 1847—48, p. 1117; 1849, p. 708.

[2]) Wien. Acad. Ber. 1849, November und December, p. 240; Liebig's Jahresber. 1849, p. 709.

nimmt. Dieser für die Dampfschifffahrt ungemein belangreiche Factor kann nicht durch das specif. Gewicht bestimmt werden, sondern muss wegen der Zwischenräume direct gemessen werden. Derselbe wird um so kleiner, je mehr die Form des Brennstoffes cubisch ist. Auch in dieser Beziehung haben Playfair und de la Beche für Steinkohlen behufige Ermittelungen vorgenommen.

§. 127. Bestimmung des adhärierenden Wassergehaltes.

Einfluss eines Wassergehaltes.

Der adhärierende Wassergehalt übt einen wesentlichen Einfluss auf den Brennwerth der Brennstoffe aus, indem er nicht nur deren Gewicht vergrössert, sondern auch insofern nachtheilig wirkt, dass das vorhandene Wasser zur Verflüchtigung eine gewisse Menge Wärme erfordert, welche dem Brennmaterial während des Brennens entzogen und Veranlassung zu einer unvollkommenen Verbrennung wird. Hierin liegt mit der Grund, weshalb man mit Holz, Torf und Braunkohlen nie eine so hohe Temperatur hervorbringen kann, als mit Steinkohlen, Anthracit und verkohlten Brennstoffen.

Verfahren.

Die Bestimmung des Wassergehaltes geschieht auf die Weise, dass man 1 Probiercentner zerkleintes Brennmaterial in einem Uhrglase, einem Röstscherben &c. entweder im Wasserbade (Taf. III. Fig. 52, 53) bei 100° C. oder im Luftbade (Taf. III. Fig. 56) bei 110° C. trocknet. Auch leitet man wohl über die in einer Glasröhre bis 100° erhitzten Brennstoffe einen durch Chlorcalcium getrockneten Luftstrom. Zuweilen bestimmt man zur Ermittelung der hygroskopischen Eigenschaften der Brennstoffe die Wassermengen, welche dieselben im vorher getrockneten Zustande in 24 Stunden wieder anziehen.

§. 128. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Abhängigkeit.

Das specif. Gewicht eines Brennstoffes hängt von seiner natürlichen Dichtigkeit, dann aber auch von seinem Aschengehalt ab, und es scheint dasselbe mit der mehr oder weniger leichten Entzündlichkeit im Verhältnis zu stehen.

Bei gleichem Volum bringt bei den verkohlten Brennmaterialien das specif. schwerere — vorausgesetzt, dass dieses grössere Gewicht nicht durch einen grösseren Gehalt an Asche gebenden Bestandtheilen hervorgerufen ist — eine grössere Wirkung hervor, als das specif. leichtere.

Die Bestimmung des specif. Gewichtes ist meist etwas unsicher wegen der Risse, Spaltungen &c., mit welchen die Brennstoffe durchzogen sind. Man erhält in Folge dessen gewöhnlich ein verschiedenes Resultat der Wägung, je nachdem man den Brennstoff längere oder kürzere Zeit im Wasser liegen lässt und dieses dadurch Gelegenheit erhalten hat, mehr oder weniger in die Spalten und Poren einzudringen. Die Bestimmung des specif. Gewichtes geschieht entweder mit dem gepulverten oder in kleinen Stücken vorhandenen Brennmaterial, in welchem letzteren Falle man sich auch des Nicholsonschen Aräometers bedienen kann.

§. 129. Bestimmung des absoluten Wärmeeffectes (Brennkraft).

Werth eines Brennstoffes.

Der Werth eines Brennstoffes, einem bestimmten praktischen Zwecke gegenüber, hängt hauptsächlich von dem Preise desselben und der davon erforderlichen Quantität ab. Letztere richtet sich wieder nach der Wärmemenge, welche sich aus einer bestimmten Gewichtsmenge (absoluter Wärmeeffect) oder einem besimmten Volumen (specif. Wärmeeffect) des Brennstoffes beim vollständigen Verbrennen entwickeln lässt. Darauf ist von wesentlichem Einflusse der Sauerstoff-, Aschen- und Wassergehalt des Bremstoffs. Je weniger derselbe von allen diesen enthält, desto grösser ist der Heizwerth, welcher mit dem Zunehmen an Kohlenstoff und Wasserstoff wächst.

Ob diese Verbrennung schnell oder langsam geschieht, ändert die erzeugte Wärmequantität nicht, aber es wird dadurch die Höhe der Temperatur, der pyrometrische Wärmeeffect oder die Heizkraft bedingt. Die Brennkraft (der absolute und specif. Wärmeeffect) ist daher lediglich von der chemischen Beschaffenheit des Brennmaterials abhängig, die Heizkraft zum Theil von der Verbrennungszeit, — welche letztere wieder durch die Luft-

zuführung, Ofenconstruction &c. bedingt ist, — zum Theil von der Lockerheit und leichten Entzündbarkeit des Brennmaterials.

Bestimmung des absol. Wärmeeffects.

Es kommt zunächst auf die Ermittelung des absoluten Wärmeeffectes oder der Wärmemenge an, welche gleiche Gewichte verschiedener Brennmaterialien zu entwickeln vermögen. Da man für die Wärme kein bestimmtes Mass hat, so drücken die bei diesen Ermittelungen gefundenen Zahlen nicht die entwickelten absoluten Wärmemengen, sondern nur relative Wärmemengen aus, d. h. sie zeigen an, um wie viel die aus einem Brennmaterial darstellbare Wärmemenge die aus einem andern zu erzeugende übertrifft. Dabei wird die Verbrennung so ausgeführt, dass sich nur Kohlensäure und nicht später wieder Kohlenoxydgas bildet. Lockerheit, Entzündbarkeit &c. der Brennmaterialien kommen daher hierbei gar nicht in Betracht, was für die Benutzung der Resultate, welche eine dokimastische Untersuchung auf den absoluten Wärmeeffect ergeben hat, auf eine praktische Anwendung zu berücksichtigen bleibt.

Zur Ermittelung der Brennkraft hat man verschiedene Wege eingeschlagen; man hat bestimmt:

a. die Wassermenge von 0°, welche durch Verbrennen einer bestimmten Quantität Brennstoff auf 100° C. gebracht werden konnte. (Nach Laplace, Peclet, Rumford [1]) u. A.)

Es erhitzt danach 1 Gewthl. Wasserstoff 236 Theile und 1 Theil Kohlenstoff 78 Theile Wasser von 0°—100° C. Werden die auf diese Weise gefundenen Verhältniszahlen mit 100 multipliciert, so erfährt man, wie viel Gewichtstheile Wasser von einem bestimmten Gewicht Brennmaterial um 1° C. erwärmt werden. Danach erwärmt 1 Gewichtstheil Wasserstoff 23600 Gew. und 1 Gewthl. Kohlenstoff 7800 Gewthle. Wasser um 1° C.

Diese, den absoluten Wärmeeffect repräsentierenden Verhältniszahlen hat man Wärmeeinheiten genannt. Dividiert man dieselben, um einfachere Verhältnisse und den absoluten Wärme-

---

[1]) Rumford über die Wärme. Berlin 1805. — Erdm., J. f. ökon. u. techn. Chem. II., p. 339.

effect des Kohlenstoffs als Einheit zu erhalten, durch 7800, so ergibt sich der absolute Wärmeeffect des Wasserstoffs etwa 3mal so gross, als der des Kohlenstoffs;

b. die Eismenge, welche dadurch zum Schmelzen gebracht werden kann (nach Clement Dalton, Calorimeter von Laplace und Lavoisier);

c. die Wassermenge, welche von 1 Pfund verschiedener Brennmaterialien in Dampf verwandelt wird (nach Karmarsch [1]). Zur Ermittelung des Heizwerthes der wichtigeren Brennstoffe des Preuss. Staates ist dieses Verfahren mit der Modification angewandt worden, dass man untersuchte, wie viel Pfund Wasser von 0° R. durch 1 Pfund Brennmaterial in Dampf von 88—92° verwandelt werden [2]);

d. die Wärmeab- und Zunahme der Luft in einem grösseren Raume während und nach dem Verbrennen in einem Stubenofen (Methode von Marcus Bull). Stöckhardt [3]) untersuchte nach dieser Methode die Zwickauer Steinkohlen, indem er je 6 Pfund davon in einem gut ziehenden eisernen Ofen unter möglichst gleichen Umständen verbrannte und dabei von Viertel- zu Viertelstunde die Temperaturerhöhung des Zimmers 4 Stunden lang an verschiedenen Thermometern bemerkte. Die Summe der erhaltenen Grade würde dann den absoluten Wärmeeffect ausdrücken;

e. die Bestandtheile des Brennstoffs werden durch eine Elementaranalyse [4]) und das Heizvermögen nach der Quantität des Sauerstoffs ermittelt, welche der Kohlenstoff und der Wasserstoff

---

[1]) Mittheilungen des Gewerbe-Vereins für das Königreich Hannover 1835, 5te Lief., p. 311; 1853, p. 213, 277.

[2]) Brix, Untersuchung über die Heizkraft der wichtigeren Brennstoffe des Preuss. Staates. Berlin 1853. — Dingl. CXXXI., p. 64. — Berg- u. hüttenm. Ztg. 1854, p. 5.

[3]) Programm der Gewerb- und Baugewerken-Schule zu Chemnitz 1839, p. 23. — Frankfurter Gewerbefreund, p. 65.

[4]) Knapp, chem. Techn. I., p. 57. — Erdm., J. f. Ch. ILI., p. 10, 27; ILII, p. 376; LIII., p. 425.

des Brennmaterials bedürfen, um vollständig zu Kohlensäure und Wasserstoff zu verbrennen, indem die Menge der entwickelten Wärme dem verzehrten Sauerstoff proportional ist. Dies lässt sich aus Nachstehendem herleiten: 1 Gewichtstheil Sauerstoff bedarf, stöchiometrischer Berechnung zufolge, zur Umwandlung in Wasser 3mal soviel Sauerstoff, als 1 Gewichtstheil Kohlenstoff zur Umwandlung in Kohlensäure. Da nun nach der sub a angeführten Berechnung die absoluten Wärmeeffecte des Wasserstoffs und Kohlenstoffs in dem Verhältnis von 3 : 1 stehen, so verhalten sich auch die absoluten Wärmeeffecte der letzteren, wie die zur vollständigen Verbrennung erforderlichen Sauerstoffmengen. Da die sämmtlichen Brennstoffe Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, so hat man dieses sogenannte Weltersche Gesetz auch auf dieselben ausgedehnt.

Dasselbe hat durch neuere Ermittelungen [1]) der absoluten Wärmeeffecte des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu resp. 8000 und 36000 = 1 : 4,5 einen Umsturz erlitten und fallen die danach ermittelten absoluten Wärmeeffecte zu niedrig aus, weichen jedoch nicht allzu sehr von der Erfahrung ab.

Beispiel. Eichenholz besteht aus

0,4943 Kohlenstoff,	welche aufnehmen	0,4943 · 2,666 = 1,318 Sst.
0,0607 Wasserstoff,	„ „	0,0607 · 8 = 0,485 „
0,4450 Sauerstoff.		zusammen = 1,803
1,0000.	Davon ab Sauerstoffgehalt des Holzes	= 0,445
		bleibt = 1,357

zuzuführender Sauerstoff.

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes eines Brennstoffes (Steinkohle) ist ohne praktischen Nutzen, da er in zu geringer Menge ($\frac{1}{2}$—1 Procent) vorhanden zu sein pflegt, um auf seinen technischen Werth einen Einfluss auszuüben;

Berthier's Verfahren.

f. die Bleimengen, welche durch kleine abgewogene Quantitäten Brennmaterial beim Schmelzen derselben mit Bleiglätte

---

[1]) Scheerer's Metallurgie I., p. 380, 383.

im Thontiegel aus letzterer reduciert werden (Methode von Berthier [1]) und nachher von mehreren Metallurgen [2]) angewendet).

Diese Methode eignet sich vorzugsweise zur Anwendung für den Probierer und liefert bei einiger Übung und Aufmerksamkeit Resultate, welche die Praxis benutzen kann.

Berthier geht bei diesen Proben von dem Welterschen Gesetze (p. 518) aus, dass die Wärmemengen, welche die verschiedenen Brennmaterialien beim Verbrennen zu entwickeln vermögen, unter sich genau in demselben Verhältnisse wie die Sauerstoffmengen stehen, welche die Brennmaterialien beim Verbrennen absorbieren. Da das Bleioxyd die festen brennbaren Körper, welche im Grossen zur Wärmeerzeugung angewendet werden, vollständig verbrennt (Ausnahmen sind einige sehr bituminöse, einen grossen Antheil flüchtiger Stoffe enthaltende Substanzen, Erdpech, Harz von Fichten &c., welche sich in geringer Menge der Einwirkung der Glätte entziehen könnten, indem sie sich vor der Reduction verflüchtigen), wenn es mit ihnen passend erhitzt wird, ohne dass einer der Grundstoffe der Brennmaterialien sich der Einwirkung des Sauerstoffs entziehen kann, so gibt ein Schmelzen derselben mit Bleioxyd ein Mittel ihre Brennkraft zu bestimmen, da das reducierte Blei dem zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoffe, also der Brennkraft, proportional ist. Durch das Bleioxyd wird der Kohlenstoff zu Kohlensäure und der Wasserstoff zu Wasser verbrannt. Das Brennmatierial wird daher soviel Sauerstoff aus der Glätte aufnehmen, dass mit diesem aufgenommenen Sauerstoffe und mit dem bereits im Brennmateriale enthaltenen Sauerstoffe die vollständige Verbrennung geschehen kann.

Da, wie vorhin angeführt worden, das Weltersche Gesetz keine volle Gültigkeit mehr hat, so sind auch die nach dem Berthierschen Verfahren erhaltenen Resultate nicht absolut richtig. Dieselben bleiben, praktischen Erfahrungen und theo-

---

[1]) Annales de chimie et physique. Juill. 1835, pag. 225, oder Berthier, traité des essais par la voie sèche I. 228, oder die Übersetzung von Kersten, Bd. I., p. 207.

[2]) z. B. Winkler in Erdm. Journ., Bd. XVII., pag. 65.

retischen Berechnungen zufolge, vermöge eines constanten Fehlers um ungefähr $1/9$ hinter der Wahrheit zurück, was jedoch in den meisten Fällen nichts schadet, da die erhaltenen Zahlen nicht den absoluten, sondern nur den relativen Heizwerth im Verhältnis zu einem andern Brennstoffe angeben. In der Praxis erleiden diese Zahlen mannigfaltige Modificationen, welche theils von der Quantität der flüchtigen Bestandtheile, theils vom natürlichen Wassergehalt des Brennstoffs, theils aber auch von der Construction des Feuerraums, der Schnelligkeit des Luftzuges &c. abhängig sind. Da indes diese Einflüsse auf jedes Brennmaterial gleich störend oder begünstigend einwirken, so können auch die Werthe der erhaltenen Zahlen von den wirklichen Ergebnissen der Praxis nicht sehr abweichen, was v. Hauer [1]) bei der Untersuchung Österr. Steinkohlen bestätigt fand.

Bleioxyd ist zu dem angegebenen Zwecke mehreren andern Körpern, z. B. dem Kupferoxyde vorzuziehen, weil sowohl Bleioxyd als Blei leicht schmelzbar sind und deshalb letzteres leicht vollständig gesammelt werden kann. Die Flüchtigkeit des Bleies könnte jedoch bei nicht aufmerksamer Behandlung Irrungen veranlassen und man muss deshalb bei allen Proben genau denselben, nicht zu hohen Feuergrad anwenden, nemlich stets eine nur ganz allmählig steigende Rothgluth, damit die Glätte nicht früher vollständig zum Schmelzen kömmt, bis alle Kohle verbrannt ist. Zu schnelles Einschmelzen könnte bedeutende Fehler veranlassen, da Theile des specifisch leichteren Brennmaterials auf die Oberfläche steigen und durch nicht vollkommen abgehaltene Luft verbrannt werden könnten. Ein Flammen der Proben deutet auf eine Entwickelung von Kohlenoxydgas, also auf eine unvollständige Verbrennung.

Das Schmelzen geschieht zweckmässiger im Windofen, als im Muffelofen. Heizt man ersteren von oben an, so steigt die Hitze langsam von oben nach unten im Schmelzgefäss und die Glätte wird von oben herab flüssig. Man schmilzt bei allmählig gesteigerter Hitze etwa 1 Stunde.

Da reinste Holzkohle mit reiner Glätte das 34fache ihres

---

[1]) Österr. Zeitschr. 1853, p. 34; 1856, p. 249.

Gewichts metallisches Blei gibt, so hat man hiernach und nach der Beschaffenheit des Brennmaterials die Glättemenge für den Versuch zu beurtheilen. Einen Theil des sehr genau abgewogenen Brennmaterials vermenge man mit wenigstens 20 bis höchstens 40 Theilen Bleiglätte, bedecke das Gemenge darauf noch im Tiegel mit einer Glättelage von 20—30 Gewichtstheilen und gebe eine etwa 2 Linien dicke Decke von metallfreiem Glaspulver. Berthier schreibt vor, 1 Gramm des Brennmaterials zu jeder Probe zu verwenden. In Ermangelung eines Grammengewichts wird man daher je nach dem Volum des Brennmaterials und der Grösse des vorhandenen Tiegels 20—30 Probierpfunde als Gewichtseinheit zum Abwiegen des Brennmaterials nehmen können.

Das Einwiegen muss auf einer empfindlichen Waage geschehen, da ein hierbei begangener Irrthum sich beim Auswiegen des Bleikönigs um etwa das 30fache vergrössert zeigt.

Es ist wesentlich nöthig, dass die Thontiegel oder Tuten (Taf. III. Fig. 66 a, 67), in denen die Schmelzung vorgenommen werden soll, kaum bis zu ½ ihres Inhalts in Summa angefüllt sind, weil sonst Verlust durch das Aufsteigen der Masse zu befürchten ist. Die Tiegel werden mit einem Deckel, der jedoch nicht ganz luftdicht schliessen darf, versehen. Ausserdem ist zum Gelingen der Proben noch erforderlich, dass eine recht gleichförmige, feine, gesiebte Glätte, die völlig frei von allen Bleikörnchen ist, angewendet wird. Auch ist anzurathen, sich bei den jedesmal vergleichungsweise zu untersuchenden Brennstoffen derselben Glättesorte zu bedienen.

Ganz besonders aber muss das Brennmaterial höchst fein zertheilt sein und als feines Mehl, feinste Säge-, Raspel- oder Feilspähne &c. höchst innig mit der Glätte vermengt und zusammengerieben werden. Das Überdecken des Gemenges mit Glätte muss ganz gleichmässig geschehen, damit besonders an den Rändern nichts unbedeckt bleibt, und man muss die Tiegel oder Tuten nach dem Einfüllen vor jedem starken Stosse, einem Schiefhalten beim Einsetzen in den Ofen &c. hüten, damit nicht wieder Theile des Gemenges entblösst werden.

Der Tiegel wird nach erfolgtem Schmelzen noch kurze Zeit

in dieser Temperatur erhalten, dann aus dem Ofen genommen und langsam erkalten lassen.

Das Abbürsten der so gewonnenen Bleikönige muss schon vor einem etwaigen Aushämmern derselben geschehen, um sie nicht mit Glätte zu verunreinigen; auch müssen Blei und Glätte so flüssig gewesen sein, dass sie sich ganz vollständig im Tiegel getrennt haben. Proben, bei denen die erhaltenen Bleikönige durch eingemengte Glätte beim Zusammenschlagen mit dem Hammer zerblättern, sind als misrathen zu verwerfen.

Forchhammer's Modification.

Zur Beschleunigung der Operation und zur besseren Ansammlung des Bleies empfiehlt Forchhammer [1]) u. A., anstatt des reinen Bleioxydes eine Mischung von 3 Gewichtstheilen Silberglätte und 1 Gewichtstheil Chlorblei (basisches Chlorblei, Bleioxychlorid). Zur Bereitung des letzteren wird 1 Pfund reine Silberglätte mit 1 Pfund Salzsäure von 1,16 specif. Gewicht zur Trockne gedampft, oder eine Auflösung von 1 Theil Bleizucker in 3 Theilen Wasser mit einer gesättigten Kochsalzlösung vermischt, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Das Chlorblei wird mit Wasser, welches vorher mit Salzsäure angesäuert worden, ausgewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Essigsäure riecht, dann getrocknet. Man mengt entweder das Chlorblei mit der Glätte oder schmilzt beide vorher besser in einem Porzellantiegel oder einem dichten Hessischen Tiegel zusammen, wobei man den Tiegel vom Feuer nimmt, sobald das basische Chlorblei geschmolzen ist. Die geschmolzene Masse wird pulverisiert und zum Gebrauche aufbewahrt. Man mengt 20 Probierpfund des fein zertheilten Brennmaterials mit dem 20—40fachen der Mischung in einem Porzellantiegel, bedeckt das Gemenge mit ebenso viel Bleioxychlorid, setzt den mit einem gut schliessenden Deckel versehenen Porzellantiegel in einen Hess. Tiegel, dessen Boden mit Sand bedeckt ist, und erhitzt rasch, bis das Gemenge ruhig schmilzt und das Chlorblei anfängt zu verdampfen, zu welcher Operation ungefähr 10 Minuten erforderlich sind. Dann wird verfahren, wie bei der anderen Schmelzmethode. Die Schmelzung lässt sich auch in einem dichten Thontiegel vor-

---

[1]) Bergwfr. XI., p. 30.

nehmen, es ist dabei jedoch die Gefahr des Durchgehens eher vorhanden.

Die Probe muss 2—4fach gemacht werden und ist nur dann als gerathen anzusehen, wenn unter sich nur wenig abweichende Resultate erhalten sind. Man nimmt alsdann das arithmetische Mittel. Die durch einen Theil der Brennmaterialien reducierten Bleimengen geben unmittelbar die Zahlen, nach welchen der absolute Wärmeeffect der verschiedenen Brennmaterialien mit einander verglichen werden kann.

Reduction der Bleimengen auf Wärmeeinheiten.

Was unter Wärmeeinheit verstanden wird, ist bereits (p. 517) angegeben. Despretz bestimmte durch directe Versuche, dass ein Theil (1 Kilogramm) reinste Kohle das 7815fache [1]) ihres Gewichts Wasser um 1° C. erhitzen könne; da 1 Theil reine Kohle 34 Theile Blei erzeugt, so ist jeder durch ein Brennmaterial erzeugte Theil Blei $\frac{7815}{34}$ = 230 Wärmeeinheiten gleich.

Bei der Untersuchung von Österr. Steinkohlen hat man das Äquivalent derselben für eine 30zöllige Wiener Klafter weichen Holzes (zu 18,33 Wiener Centner mit 52497 Wärmeeinheiten) berechnet, wobei auf den gefundenen Gehalt an hygroskopischem Wasser Rücksicht genommen worden [2]).

Correction wegen eines Wassergehaltes.

Nachdem man die Brennkraft der zu untersuchenden Brennmaterialien auf diese Art bestimmt hat, muss noch eine Correction wegen des gefundenen adhärierenden Wassergehalts (Feuchtigkeitsgehalts) bei allen Brennmaterialien gemacht werden. Bei den dokimastischen Proben wird nämlich das adhärierende Wasser durch die Ofenhitze ausgetrieben, ehe der Brennstoff eine Reduction der Bleiglätte bewirken kann. Bei der wirklichen technischen und hüttenmännischen Anwendung des Brennmaterials muss jedoch ein mehr oder weniger kleiner Theil der Brennkraft als zur Verdampfung dieses Wassergehalts consumiert betrachtet werden. Da 1 Theil reine Kohle 11,8 Theile ihres

[1]) Peclet rechnet für die Holzkohlen, indem er auf ihren Aschengehalt Rücksicht nimmt, nur 7300 Wärmeeinheiten; nach den neueren Untersuchungen von Dulong 8000, nach Grassi 7714, nach Favre und Silbermann 8086.

[2]) Oesterr. Zeitschr. 1853, p. 34.

Gewichts Wasser verdampfen kann, so hat man, wenn A die in einem Theile des Brennmaterials enthaltene Feuchtigkeit bezeichnet, von der durch den Versuch gefundenen Bleimenge, welche 1 Theil des feuchten Brennmaterials reduciert, $\frac{A \cdot 34}{11{,}8}$ Theile Blei abzuziehen, um das Resultat der ganzen Untersuchung richtiger für die Technik zu stellen.

Dass durch die Feuchtigkeit der Brennmaterialien aus dem Pflanzenreiche, des Torfs und der Torfkohle ausserdem noch die Dauer der Verbrennung verlängert und dadurch die Intensität der Hitze (die Heizkraft) geschwächt wird, ist für die technische Anwendung sehr wichtig, kann aber nicht gut einer Berechnung unterworfen werden. Für Steinkohlen, und in gewisser Masse auch für Cokes, hat man hin und wieder Feuchtigkeit oder zugeleitete Wasserdämpfe vortheilhaft wirken sehen.

Correction wegen eines Schwefelkiesgehaltes.

Ist in dem Brennmaterial (Steinkohle, Braunkohle), Schwefelkies, FeS^2, vorhanden, so werden dessen Bestandtheile unter Bildung von schwefliger Säure und Eisenoxydul von der Glätte oxydiert und dadurch Blei reduciert, dessen Menge von der ganzen Bleimenge abzuziehen ist. Die Ermittelung des Schwefelkiesgehaltes geschieht auf die Weise, dass man nach später anzugebenden Methoden den Schwefelgehalt bestimmt und diesen auf Schwefelkies berechnet. 1 Theil Schwefelkies reduciert 8,72 Gewichtstheile Blei.

In den Cokes ist der Schwefelgehalt wahrscheinlich als Einfach-Schwefeleisen, FeS, vorhanden. 1 Theil davon reduciert 7,18 Theile metallisches Blei.

Zuweilen enthalten Steinkohlen auch geringe Mengen Bleiglanz, Blende, Zinnober &c., durch welche die Glätte ebenfalls reduciert und das Resultat der Probe mehr oder weniger unsicher wird.

Wärmeverlust durch Verkohlung.

Wird ein rohes Brennmaterial verkohlt, so geht beim Verkohlungsprocess in verschlossenen Gefässen durch die entweichenden flüchtigen Substanzen ein mehr oder weniger grosser Theil seiner Brennkraft verloren und die aus 1 Theil rohem Brennmaterial gewonnene Kohlenmenge wird nicht mehr dieselbe Bleimenge aus der Glätte reducieren können, als das rohe Brenn-

material gethan haben würde. Das vom rohen Brennmaterial Gesagte gilt auch von gedarrtem, gebräuntem und von jedem noch unvollständig verkohlten Brennmateriale.

Berthier gibt zur Bestimmung dieser durch die Verkohlung verloren gehenden Wärmemengen, nach Äquivalenten von Kohle ausgedrückt, folgende Regel:

Bezeichnet man die Kohlenmenge, welche ein Brennmaterial bei der Destillation (Verkohlung) zurücklässt, nachdem man zuvor das Gewicht der in ihr befindlichen, durch einen besondern Versuch zu bestimmenden Asche abgezogen hat, durch C, nennt das Gewicht der bei der Destillation entweichenden flüchtigen Substanzen V und das Gewicht des aus der Bleiglätte durch das rohe Brennmaterial erzeugten Bleies P, so würde die Kohle C nothwendig $34 \cdot C$ Blei und die flüchtigen Substanzen V nur $P - 34 \cdot C$ Blei erzeugen. Die Brennkraft der flüchtigen Theile muss demnach $\frac{C - 34 \cdot C}{34}$ Kohle äquivalent sein. Hieraus folgt, dass die Wärmemengen, welche aus der Kohle entwickelt werden, die flüchtigen Substanzen und das unveränderte Brennmaterial sich hinsichtlich der Quantitat Blei, welche durch sie reduciert werden, wie die Zahlen $34 \cdot C$, $P - 34 \cdot C$ und P verhalten, oder in Bezug auf die Kohlenmengen, durch welche die Brennkraft vorgestellt werden kann, wie die Zahlen C, $\frac{P - 34 \cdot C}{34}$ und $\frac{P}{34}$.

Gegen diese Regel von Berthier zur Bestimmung der Wirkung der bei der Destillation entweichenden flüchtigen Körper lässt sich jedoch mit Recht einwenden, dass C nicht immer constant ist, sondern je nach der Temperatur, welche bei der Verkohlung angewandt wird, verschieden ausfällt.

§. 130. Bestimmung des specifischen Wärmeeffectes.

Begriff.

Der specifische Wärmeeffect, d. h. die aus einem bestimmten Volumen Brennmaterial darstellbare Wärmemenge, ergibt sich durch Multiplication des absoluten Wärmeeffectes mit dem specif. Gewichte des betreffenden Brennstoffes und drückt demnach ebenfalls nur eine relative und keine absolute Grösse aus.

§. 131. Bestimmung des pyrometrischen Wärmeeffectes (Heizkraft).

Allgemeines.

Man versteht unter **pyrometrischem Wärmeeffect** den Grad der Temperatur, welchen ein Brennstoff bei vollständiger Verbrennung hervorzubringen im Stande ist. Derselbe hängt ausser von der Zusammensetzung des Brennstoffes von der Zeitdauer ab, in welcher derselbe verbrennt, und letztere wiederum von der Lockerheit und Entzündbarkeit des Brennmaterials. Während der absolute Wärmeeffect des Wasserstoffs grösser ist, als der des Kohlenstoffs (p. 517), so ist dieses Verhältnis in Betreff des pyrometrischen Wärmeeffectes das umgekehrte. Zu Kohlensäure in der Luft verbrennender Kohlenstoff gibt 2558° C., wenn zu Kohlenoxydgas 1310° C., Wasserstoff 2080° C. Hieraus ergibt sich, dass kohlenstoffreichere Brennmaterialien (die verkohlten, Anthracit, Steinkohlen) einen grösseren pyrometrischen Wärmeeffect geben, als die wasserstoffreicheren (Braunkohlen, Torf, Holz). Von wesentlichem Einflusse darauf ist noch die grössere oder geringere Dichtigkeit des Brennstoffs, wie aus Nachstehendem hervorgeht:

Bei der ersten Einwirkung der atmosphärischen Luft auf den Kohlenstoff des Brennmaterials bildet sich Kohlensäure; die Temperatur, welche durch die Verbrennung von Kohlenstoff in atmosphärischer Luft zu Kohlensäure erzeugt wird, kann eine bestimmte Höhe (Temperaturgrad) nie überschreiten, wie schnell auch die Verbrennung geschehen mag und eine wie grosse Kohlenmenge auch gleichzeitig verbrannt wird, weil diese Temperatur durch die Natur des Kohlenstoffs, der atmosphärischen Luft und der Kohlensäure unabänderlich bedingt ist. Die bei der Verbrennung erzeugte Kohlensäure wird nun durch glühende Kohlen in Kohlenoxydgas umgeändert und bei dieser Umänderung wird wieder ein Theil der im ersten Augenblick entstandenen Wärme gebunden oder latent gemacht. Diese Umänderung bereits gebildeter Kohlensäure geschieht um so leichter und vollständiger, je lockerer und leichter entzündlich das Brennmaterial ist, und da hierbei eine um so grössere Menge Wärme latent wird, je mehr Kohlenoxydgas sich bildet, so muss die Heizkraft eines

Brennmaterials um so geringer ausfallen, je lockerer und leichter entzündlich dasselbe ist. Dieses wird durch bekannte Erfahrungen völlig bestätigt und Jedermann weiss z. B., dass sich durch Cokes eine höhere Temperatur erzeugen lässt, als durch Holzkohlen.

Methoden.

Zur Bestimmung des pyrometrischen Wärmeeffectes sind verschiedene Methoden [1]) in Anwendung, von denen sich nachstehende wegen ihrer Einfachheit und Bequemlichkeit empfehlen:

1. Die Schmelzbarkeit von Metallen, Metall-Legierungen &c. mit bekannten Schmelzpuncten dient als Massstab zur Bestimmung der Hitze. Man stellt sich von verschiedenen Metallen mit genau bekannten Schmelzpuncten Legierungen her, deren Schmelzpuncte sich nach der folgenden Formel berechnen lassen: $x = As + Bs'$, worin x die gesuchte Schmelztemperatur der Legierung bezeichnet, welche in 1 Theil A Theile eines bei s Grad und B Theile eines bei s' Grad schmelzenden Metalles enthält. Man bringt nun kleine, gleich schwere Mengen solcher Legierungen auf einer Thonplatte an die erhitzte Stelle und schliesst aus dem Schmelzen oder Nichtschmelzen der Legierungen auf die daselbst herrschende Temperatur.

2. Man taucht ein Metall von bestimmtem Gewichte P und der specif. Wärme s in Wasser von t' Grad, ermittelt die Temperatur t des bestimmten Gewichtes Q des Wassers nach dem Eintauchen, und findet dann die zu suchende Temperatur x nach der Formel:

$$x = \frac{Q \cdot t'}{P + s} + t$$

§. 132. Bestimmung der aus einem rohen Brennmateriale darstellbaren Kohlenmenge und Untersuchung der Beschaffenheit der gewonnenen Kohle.

Verfahren.

Die Bestimmung der Kohlenmenge geschieht stets durch Glühen von 1—3 Probiercentner Brennstoff in kleinen Stücken

---

[1]) Kerl, metallurgische Hüttenkunde I., p. 82.

in einem so verschlossenen Gefässe (Taf. III. Fig. 67, 68), dass nur den entstehenden flüchtigen Producten ein Ausgang bleibt. Dieses Glühen oder diese Destillation im Muffel- oder Windofen wird bei sehr langsam steigender Temperatur so lange fortgesetzt, bis sich bei anhaltender Rothgluth keine flüchtigen Stoffe mehr entwickeln, was man an dem Verschwinden der Flamme gewahrt. Man lässt alsdann das Gefäss bei Luftabschluss erkalten, ehe man wiegt.

Die Brennmaterialien pflegen im Allgemeinen desto leichter entzündlich zu sein, je weniger Kohle sie bei der Destillation liefern. Schnelle Hitze und augenblicklich auflodernde, aber dann auch schnell erlöschende Flamme lässt sich nur durch ein an Kohlenstoff nicht reiches Brennmaterial erreichen, in dessen Zusammensetzung dann der leichter entzündliche Wasserstoff in einem grösseren Verhältnisse vorhanden ist.

Die Entzündlichkeit der aus den Brennmaterialien dargestellten Kohle steht in genauem Zusammenhange mit der Entzündlichkeit dieser Brennmaterialien selbst; je leichter entzündbar das Brennmaterial war, desto leichter entzündbar pflegt auch die aus ihm dargestellte Kohle zu sein.

Da bei der Verkohlung keine Asche liefernden Bestandtheile entweichen, so ist ein gleiches Gewicht Kohle stets und zwar ganz verhältnismässig reicher an Asche, als ein gleiches Gewicht des rohen Brennmaterials, aus dem sie erzeugt wurde.

Wie bereits angeführt, übt die bei der Verkohlung angewandte Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf die quantitativen Verhältnisse der dabei erzeugten Producte aus. Die Ausbeute an Kohlen fällt und es steigt der Kohlenstoffgehalt mit der Verkohlungstemperatur, jedoch in keiner regelmässigen Reihe. Selbst bei der Schmelzhitze des Platins dargestellt, ist die zurückbleibende Kohle nicht frei von flüchtigen Substanzen.

Aus Schwefelkies enthaltenden Brennstoffen wird beim Verkohlen ein Theil Schwefel entfernt, allein $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ desselben bleiben immer, gewöhnlich als Einfach-Schwefeleisen, zurück [1]).

---

[1]) Erdm., J. d. ökon. u. techn. Chem. V., 240; XII, 288. — Erdm., J. f. pr. Chem. XVII., 417.

Bei der oben angedeuteten Abhängigkeit der Erfolge des Verkohlens hauptsächlich von der Temperatur erhält man bei diesen dokimastischen Versuchen keine absoluten, mit dem Ausbringen im Grossen stimmenden Resultate, indem bei der Ausführung im Grossen sich Manches anders gestaltet, als bei den Versuchen im Kleinen. Indes gibt das relative Verhalten verschiedener Brennmaterialien Fingerzeige für diese oder jene Anwendung.

§. 133. Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile.

Allgemeines.

Die Quantität der flüchtigen Bestandtheile hängt theils von der Zusammensetzung des Brennmaterials, theils von dem Grad der Temperatur und der Schnelligkeit ab, mit welcher man dasselbe erhitzt. Bei raschem Erhitzen und einem an Sauerstoff oder Wasserstoff reichen Brennstoff erhält man die meisten flüchtigen Producte. Die entweichenden flüchtigen Substanzen sind theils tropfbar flüssig (Theer, essigsaures oder ammoniakalisches Wasser), theils gasförmig (Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgas). Je mehr Sauerstoff ein Brennmaterial enthält, um so mehr Kohlensäure und Kohlenoxydgas entsteht bei gleichzeitiger Bildung von saurem Wasser, je mehr Wasserstoff, um so mehr Leuchtgas. Man kann daraus den Grad der Anwendbarkeit einer Kohle zur Gasbeleuchtung ersehen. Bei niedriger Temperatur erfolgt in letzterem Falle viel Theer und wenig Leuchtgas, bei zu hoher Temperatur weniger Theer, aber mehr Gas, welches jedoch durch theilweise Zerlegung in Einfach-Kohlenwasserstoffgas an Leuchtkraft verloren hat. Zu Anfang erhält man immer mehr Leuchtgas, gegen Ende mehr Grubengas. Bei Anwesenheit von Schwefelungen enthält das Gas Schwefelwasserstoffgas. Die Menge des Wassers beträgt gewöhnlich mehr, als die an Theer. — Man erhitzt in einer Retorte von strengflüssigem Glase etwa 1—2 Probiercentner von dem bei 100° C. getrockneten Brennmaterial möglichst schnell bis zur Kirschrothglühhitze und erhält diese Temperatur so lange, als noch eine Gasentwickelung stattfindet. Die flüchtigen Producte werden zur Condensierung des Wassers und Theers in eine kühl gehaltene

Verfahren.

Vorlage geleitet und die Gase in einer pneumatischen Wanne in einer in Cubiczoll &c. eingetheilten Glasröhre aufgefangen und gemessen. Nachdem durch Schütteln des Gases mit Barytwasser und essigsaurem Bleioxyd eine Reinigung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas vorgenommen, erhält man die Menge von verbrennlichen und leuchtenden Gasen. Aus den entstandenen Niederschlägen von kohlensaurem Baryt und Schwefelblei lässt sich der Gehalt des Gases an Kohlensäure und Schwefelwasserstoff finden.

§. 134. Bestimmung des Schwefelgehaltes.

Allgemeines.

Der Schwefelgehalt eines Brennstoffes kann herrühren von einem Gehalte an Schwefelungen (Schwefelkies in Stein- und Braunkohlen, Einfach-Schwefeleisen in Cokes, seltener Bleiglanz, Blende, Zinnober in Steinkohlen) oder in schwefelsauren Salzen (Gyps in Stein- und Braunkohlen, Schwerspath in Steinkohlen &c.). Da von einem solchen Schwefelgehalte die Anwendbarkeit eines Brennstoffes zu einem bestimmten Zwecke wesentlich mit abhängt, so wird eine Bestimmung desselben oft erforderlich und man kann dazu nachstehende Wege einschlagen:

Verfahren.

1. Es wird von einer richtig genommenen Durchschnittsprobe 1 oder 2 Centner feines Pulver abgewogen und so anhaltend mit chemisch reinem Königswasser digeriert, dass man sämmtlichen Schwefel in Schwefelsäure umgewandelt betrachten darf. Die Lösung wird abfiltriert und der Rückstand vollständig ausgewässert. Die Aussüsswasser werden mit der Lösung vereinigt und mit einer Lösung von Chlorbarium so lange versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Nachdem die stark mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit 24 Stunden erwärmt gestanden hat, wird die gebildete schwefelsaure Baryterde auf einem kleinen ungewogenen Filter gesammelt und mit heissem destillierten Wasser vollständig ausgewässert, sodann getrocknet und mit dem Filter bei einer so allmählig gesteigerten Hitze, dass dieses erst ruhig verkohlt und verbrennt, geglüht und gewogen. Aus dem gefundenen Gewichte wird nach Abrechnung der Filter-

asche der Schwefelgehalt berechnet. 100 schwefelsaure Baryterde enthalten 13,797 Schwefel.

Bei diesem Verfahren wird der Schwefelgehalt, der in etwa anwesendem Schwerspath vorhanden ist, nicht mit gefunden, auch kann bei nicht hinreichend lange fortgesetztem Digerieren mit Königswasser Schwefel in Substanz ausgeschieden werden, welcher sich der Bestimmung entzieht. Beides wird durch die Ausführung des folgenden Verfahrens umgangen.

2. Man mengt 25—50 Probierpfund oder mehr fein zertheiltes Brennmaterial mit dem 7fachen reinen Salpeter und dem 12fachen Soda, gibt auch wohl zur Verlangsamung der Verbrennung einen Zusatz von dem 10fachen schwefelsäurefreien Kochsalz und erhitzt das Gemenge vorsichtig in einem Hess. Tiegel oder einer Bleitute, je nach deren Geräumigkeit, so lange, bis eine vollständige Verbrennung stattgefunden hat, wobei aller Schwefel in Schwefelsäure übergeht und auch die Schwefelsäure des Gypses und Schwerspaths an Natron und Kali gebunden wird. Die geschmolzene Masse wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, zur Abscheidung von aus dem Thongefäss etwa aufgenommener Kieselerde zur Trockne gedampft, nach Zufügung von einigen Tropfen Salzsäure und Wasser filtriert und aus dem Filtrat in der oben angedeuteten Weise durch Chlorbarium schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen.

War in dem Brennstoff nur S c h w e f e l k i e s vorhanden, so lässt sich der Gehalt daran aus der gefundenen Schwefelmenge berechnen. 54,26 Schwefel entsprechen 100 Schwefelkies. War gleichzeitig Gyps vorhanden, so kann man dessen Menge durch Behandeln des feingepulverten Brennstoffs mit viel kaltem Wasser ausziehen und aus der Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbarium niederschlagen. 100 schwefelsaurer Baryt enthalten 13,797 Schwefel und in 100 Gyps sind 58,82 Schwefelsäure und 40 Schwefel enthalten. Gyps bedarf zu seiner Lösung etwa 450 Theile Wasser; ein Kochsalzzusatz vermehrt die Löslichkeit.

Schwerspath kommt seltener vor (vid. pag. 256).

§. 135. Bestimmung des Aschengehaltes.

Allgemeines.

Die Qualität und Quantität der von einem Brennmaterial

erfolgenden Aschenmenge verdient bei seiner Schätzung eine ganz besondere Berücksichtigung, da in manchen Fällen gerade dadurch die Anwendbarkeit des Brennstoffs für manchen Industriezweig bedingt wird.

Verfahren. Zur Bestimmung des Aschengehaltes werden 1—4 Probiercentner rohes Brennmaterial zuvor verkohlt, die Kohle fein gerieben und auf einem Röstscherben (Taf. III. Fig. 61, 62) unter der Muffel so lange geglüht, bis alle brennbaren Theile verbrannt sind und keine Gewichtsänderung mehr eintritt. Bei directem Verbrennen roher Brennmaterialien auf dem Röstscherben fällt der Aschengehalt zu gering aus, indem durch den Luftstrom Flugasche fortgeführt wird. Die grössere oder geringere Feuerbeständigkeit der Asche lässt sich durch einen einfachen, bis möglichst zum Schmelzen gesteigerten Glühversuch ermitteln.

Die Qualität der Asche, je nach der Art des Brennmaterials verschieden, kann nur durch eine chemische Analyse[1]) ermittelt werden. Meistens interessiert den Metallurgen nur der Schwefel- und Phosphorgehalt. Die Bestimmung des ersteren kann nach den pag. 530 angegebenen Methoden geschehen. Letzteren ermittelt man auf die Weise, dass man 1 Probiercentner und mehr feingeriebene Asche mit dem gleichen oder mehrfachen Gewicht kohlensaurem Kali-Natron (13 Kali- und 10 Natronsalz) schmilzt, die Masse mit Wasser auslaugt, das Filtrat mit Salzsäure zur Trockne dampft, die trockene Masse mit einigen Tropfen Salzsäure befeuchtet, mit heissem Wasser auszieht, die ausgeschiedene Kieselerde abfiltriert, das Filtrat mit Ammoniak übersättigt und dann die Phosphorsäure durch schwefelsaure Magnesia ausfällt. Der entstehende Niederschlag wird nach etwa 12 Stunden abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die geglühte Masse ist $2\,MgO,\,PO^5$ mit 63,36 Procent Phosphorsäure.

§. 136. Bestimmung der übrigen Eigenschaften, welche ein Brennmaterial beim Verkohlen und Verbrennen zeigt.

Allgemeines. Hierher gehört die Beobachtung, ob es schwer oder leicht

[1]) Fresenius, quantitative chemische Analyse 1845, pag. 401. — Wöhler, prakt. Üb. i. d. chem. Anal. 1853, pag. 172.

entzündbar, ob und mit welchem Geruch es verbrennt, ob sich hierbei Flamme zeigt, ob diese lang und intensiv ist, ob sie Russ absetzt, ob sie stark oder weniger leuchtet. Ferner, ob der Körper mit ruhiger oder prasselnder und knisternder Flamme brennt; ob die bei rohen Brennmaterialien entstehenden Kohlen lange fortbrennen oder leicht verlöschen; ob die, namentlich bei mineralischem Brennmaterial zurückbleibende Asche schwer oder leicht schmelzbar ist und den Rost wenig oder stark verstopft u. dgl. Zu diesen Versuchen müssen nothwendig bedeutend grössere Quantitäten verwendet werden, als sonst der Probierer zu seinen Arbeiten benutzt.

§. 137. Holz und Holzkohle.

Chem. Zusammensetzung.

Die chemische Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten Holzes ist bei den verschiedenen Arten desselben ziemlich gleich gefunden worden, nämlich zu 48,18—52 Kohlenstoff, 5,3—6,8 Wasserstoff und 43,5—45,5 Sauerstoff; oder es wurde gefunden, dass das trockene Holz aus etwa der Hälfte Kohlenstoff und der Hälfte Wasserstoff und Sauerstoff bestehe und zwar sind die beiden letzten Stoffe ganz annähernd in einem solchen Verhältnisse darin vorhanden, dass bei ihrer Vereinigung Wasser gebildet werden könnte. Payen gibt die Zusammensetzung des wirklichen Holzes zu 54 Kohlenstoff, 39,8 Sauerstoff und 6,2 Wasserstoff an und die des Zellgewebes — welches in der Pflanze von der Holzsubstanz angefüllt wird — zu 44 Kohlenstoff und 56 Sauerstoff und Wasserstoff, und zwar letztere beiden genau in dem Verhältnisse, wie zur Wasserbildung erforderlich sein würde.

Das gewöhnliche, gut lufttrockene Brennholz enthält noch 18—25 Gewichtsprocente hygroskopisches Wasser, welches erst bei der Siedehitze des Wassers oder einer um etwas höheren Temperatur ausgetrieben werden kann. Specif. Gewicht 0,387 bis 0,770.

Hieraus lässt sich im Allgemeinen ersehen, welche Kohlenstoffmenge bei der Verkohlung durch die entweichenden flüchtigen Producte mit fortgeführt wird.

Aschengehalt. Um eine richtige Probe zur Aschenbestimmung zu nehmen, muss man berücksichtigen, dass die verschiedenen Theile ein und desselben Baumes keine gleichen Aschenmengen liefern. Rinde und Blätter geben stets mehr, als die Zweige, diese wieder mehr als der Stamm, der Splint weniger als das Holz.

Nach Chevandier enthalten junge Stämme durchschnittlich 1,23 Procent, Klafterholz 1,34, Äste 1,54 und Reiser 2,27 Procent Asche.

Von 100 Gewichtstheilen der gewöhnlichen Holzsorten wurden 0,20—3,0 und mehr Theile Asche erhalten; im Durchschnitt etwa 1—1,5 Theile.

Die Zusammensetzung dieser Asche muss auf rein analytischem Wege gefunden werden. Man hat ermittelt, dass sie theils aus im Wasser löslichen, theils aus unlöslichen Stoffen besteht. Grösstentheils besteht sie aus kohlensaurer Kalkerde, welche durch das Brennen ganz oder theilweise ihre Kohlensäure verloren hat, ferner aus kohlensaurem Kali, schwefelsauren, salzsauren und phosphorsauren Salzen, wenig Eisenoxyd und wenig Kieselerde und niemals hat man Thonerde in ihr gefunden, wenn man die Resultate der Fichtenholzasche de Saussure's nicht beachtet, da bei ihnen phosphorsaure Erden wohl für Thonerde genommen sind. (Vergleiche die Anmerkung pag. 61 [1]).

Absoluter Wärmeeffect. Berthier fand in Bezug auf die Brennkraft der gewöhnlichen, ganz lufttrockenen Holzsorten, dass 1 Theil derselben 12,5—14,5 Theile Blei aus der Glätte reducierte; Winkler fand dass 1 Theil derselben 13,10—14,96 Gewichtstheile Blei reducierte. Die Abweichungen wurden durch die verschiedenen Holzsorten bedingt.

Verkohlung. Die vielfältigsten Versuche, Beobachtungen und Erfahrungen sind gemacht über die aus verschiedenen Holzarten auszubringende

---

[1]) Liebig glaubt, dass die gesammte Menge der alkalischen Basen in einer Holzsorte ein constantes chemisches Äquivalent beträgt. (Dessen Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie, 5te Aufl., pag. 85.)

und ausgebrachte **Kohle**; alle Resultate stimmen jedoch darin überein, dass je nach der angewendeten Verfahrungsart und nach der Leitung der Temperatur dabei aus ein und demselben Holze sehr verschiedene Mengen Kohle dem Masse und dem Gewichte nach ausgebracht werden. Bei der Verkohlung in verschlossenen Gefässen ist das Kohlenausbringen um so grösser, je langsamer man mit der Temperatur steigt.

Bei der trockenen Destillation in Retorten geben die gewöhnlichen und völlig lufttrockenen Holzsorten bei rasch steigender Hitze 12—16,5 und bei langsamer Verkohlung 16—24,7—27,7 Gewichtsprocente Kohle.

Das Volum der ausgebrachten Kohle wechselt nach Holzart und Verkohlungsmethode zwischen 40—72 und mehr Procenten des angewendeten Holzes.

Zusammensetzung der Holzkohlen.

Die **Holzkohlen** können ausser hygrometrischer Feuchtigkeit und eingesogenen Gasarten noch Substanzen enthalten, welche sich erst dann gasförmig entwickeln, wenn die Kohle bei Abschluss der Luft stark geglüht wird. Diese Erscheinung tritt jedesmal ein, wenn die Kohle bei niedriger Temperatur dargestellt wurde, wie dies fast immer der Fall ist.

Man muss daher bei einer genauen dokimastischen Untersuchung einer vorliegenden Holzkohle, nach vorgängiger Bestimmung und Austrocknung der adhärierenden Feuchtigkeit, die Kohle in einer passenden Retorte roth glühen, um einen etwa eintretenden Gewichtsverlust zu ermitteln.

Nach **Violette** enthielten beim Schmelzpuncte des Platins dargestellte Kohlen 96,517 C, 0,623 H, 0,936 O, 1,946 Asche und Verlust.

Die hygrometische Feuchtigkeit der Holzkohlen kann 10—20 Procent, durchschnittlich 12 Procent betragen, ohne dass dadurch ihre Anwendbarkeit zu den gewöhnlichen hüttenmännischen Processen merklich beeinträchtigt würde. Alle in der Technik angewandten Kohlen enthalten, wenn sie nicht sofort nach ihrer Darstellung benutzt werden, einige Procente Feuchtigkeit. Specif. Gewicht 0,016—0,203.

Aschengehalt.

Die Untersuchung einer Kohle auf den **Aschengehalt** (0,55—3 Procent) kann für den Hüttenmann mitunter noch

deshalb wünschenswerth sein, weil ihm Kohlen vorkommen können, welche in feinen Spalten Sand &c. enthalten und dessen Menge kennen zu lernen ihm nützlich sein kann.

Absoluter Wärmeeffect. In Bezug auf die Brennkraft der gewöhnlichen Holzkohlen fand Berthier, dass 1 Theil derselben 30,6—32,4 Gewichtstheile Blei aus der Glätte reducierte.

Es scheint, als ob bei gleichen absoluten Gewichten die Brennkraft des specifisch leichteren Holzes und der specifisch leichteren Kohle um etwas grösser ist, als die des specifisch schwereren Holzes und der specifisch schwereren Kohle.

Zwischen Holz und Holzkohle liegen die bis zu verschiedenen Graden gedarrten, gebräunten und halbverkohlten Holzsorten, welche mitunter und vorzugsweise in neuerer Zeit beim Eisenhüttenbetriebe benutzt werden. Ihre dokimastische Untersuchung kann nach den bisher bezeichneten Wegen geschehen.

§. 138. Torf und Torfkohle.

Allgemeines. Während es bei dem Holze und den Holzkohlen wegen der in gewissen Grenzen constanten Beschaffenheit jeder Holz- und Kohlengattung zu den Ausnahmen gezählt werden darf, wenn sich eine dokimastische Untersuchung auf darstellbare Kohle und auf Qualität und Quantität der Asche als nöthig herausstellt, so ist dieses bei dem Torf und der Torfkohle gerade der umgekehrte Fall. Eine dokimastische Untersuchung des Torfs auf den Aschengehalt wie auf ausbringbare Kohlenmenge und auf die Beschaffenheit beider ist um so nothwendiger, da sich über beide Puncte nichts Constantes, kaum etwas Allgemeines angeben lässt.

Zusammensetzung des Torfes. Als Beispiel der Elementarzusammensetzung des Torfs führen wir an, dass solche Mulder, ohne Berücksichtigung des Aschengehalts, in einer Torfsorte fand zu 59,27 Kohlenstoff, 5,41 Wasserstoff und 35,32 Sauerstoff; Regnault fand solche bei einer andern Torfsorte, ebenfalls ohne Rücksicht auf den Aschengehalt zu 61,86 Kohlenstoff; 6,40 Wasserstoff und 31,74 Sauerstoff,

Ausserdem enthält der Torf noch bis 2,21 Procent Stickstoff. Specif. Gewicht 0,11—1,03 Procent.

Es sind Untersuchungen verschiedener Torfarten bekannt, bei denen der ausgebrachte Kohlengehalt 14—33 Gewichtsprocent des vollkommen lufttrockenen Torfs betragen hat. Die Menge der ausgebrachten Kohle ist jedoch keineswegs allein ein Massstab für die Güte des Torf, da die Kohle alle im Torf befindlichen Aschenbestandtheile enthält. Verkohlung.

Die Menge der Asche wurde von 1—30 Gewichtsprocent im Torf und bis 64 Procent in der Torfkohle bei einzelnen verschiedenen Torfarten gefunden. Aschengehalt.

Ebenso sehr wie die Menge der Asche wechselt die Beschaffenheit derselben, welche durch die Analyse ermittelt werden muss. Im Allgemeinen gilt die Bemerkung, dass die Asche keine oder nur Spuren alkalischer Salze enthält und gewöhnlich aus erdigen Bestandtheilen neben Eisen- und Manganoxyd zusammengesetzt ist, auch ausserdem sehr oft Gyps enthält. Häufig enthält, was für Roheisenerzeugung besonders zu beachten ist, die Asche auch basisch phosphorsaures Eisenoxyd. Eine der selteneren Beimengungen des Torfs ist Schwefelkies, doch steigt dieser Gehalt bei einigen wenigen Torfarten so sehr, dass sie als reiche Vitriolerze benutzt werden.

Beträgt die Asche der Torfarten nur 1—3 Procent, so hat sie qualitativ dieselben Bestandtheile — die alkalischen Salze jedoch abgerechnet — wie die Holzasche. Ist der Aschengehalt höher, so hat wohl stets der Boden, auf dem sich der Torf gebildet hat, letzteren bei seiner Entstehung mehr oder weniger verunreinigt.

Der Feuchtigkeitsgehalt des Torfs kann ausserordentlich verschieden sein, bis 50 Procent, durchschnittlich 25 Procent im luftrocknen Zustande betragen.

Man hat bei einer dokimastischen Untersuchung des Torfs und der Torfkohle, ausser auf die leichte Entzündlichkeit und mehr oder weniger schnelle Verbrennung, noch ganz vorzugsweise auf den Grad der Lockerheit und die übrige physikalische Beschaffenheit, als Widerstand gegen Druck, Zersprengbarkeit &c. nähere Rücksicht zu nehmen, weil hierdurch oft vorzugsweise

der Grad der Anwendbarkeit für bestimmte Zwecke bedingt wird.

Die im Grossen fabricierte Torfkohle hält häufig noch eine grössere Menge Wasserstoff und Sauerstoff zurück, wodurch bei einem nochmaligen Glühen derselben ohne Luftzutritt sich eine grössere Menge von flüchtigen Substanzen entwickelt, als bei der Holzkohle stattzufinden pflegt. Ist dieses in nicht zu hohem Grade der Fall, so kann man dieses nicht geradezu als eine verschlechternde Eigenschaft der Torfkohle ansehen, da sie hierdurch die Eigenschaft erhält, mit Flamme zu brennen, was für einzelne Fälle z. B. zu Verdampfungen &c. ganz vortheilhaft sein kann.

Die Brennkraft der besten Torfkohlen ist etwas geringer, als die guter Holzkohlen; dagegen ist die Brennkraft der Torfsorten, welche nur geringe Aschenmengen zurücklassen, grösser, als die der Holzarten.

Absoluter Wärmeeffect.

Nach Berthier reducierten französische Torfsorten 8—15,3 Theile, nach Winkler erzgebirgische Sorten 11,9—18,8 Theile und nach Griffith Irländ. Sorten 25—27 Theile, die Oberharzer Sorten 11—18 Theile Blei, Torfkohlen nach Berthier 17,7—26 Theile Blei.

Der Verlust an Brennkraft bei der Verkohlung ist beim Torf geringer, als beim Holze, was sich durch eine Vergleichung der Elementarzusammensetzung beider Körper leicht erklärt. Der Torf vermindert bei der Verkohlung sein Volumen oft mehr als das Holz.

§. 139. Braunkohlen und Braunkohlen-Cokes.

Zusammensetzung.

Die feste organische Masse der Braunkohlen enthält je nach dem Alter derselben (faserige, erdige, muschlige Braunkohle) 60 bis 65 Procent Kohlenstoff, 5 Procent Wasserstoff und 35—20 Procent Sauerstoff.

Das bituminöse und fossile Holz steht seinen Eigenschaften nach zwischen den Holz- und Torfsorten einerseits und den verschiedenen Braun- und Steinkohlen andererseits und wird

diesem gemäss dann auch bei einer dokimastischen Untersuchung behandelt.

Der Gehalt an hygroskopischem Wasser kann bei Braunkohlen mit 1,15—1,3 specif. Gewicht bis 50 Procent steigen, beträgt jedoch im lufttrocknen Zustande derselben durchschnittlich 20 Procent. Der Aschengehalt variiert zwischen 0,5—50 Procent, beträgt bei guten Kohlen nicht über 10 Procent. Die Asche weicht in ihrer Zusammensetzung wenig von der der Steinkohlen ab.

Absoluter Wärmeeffect.

Nach Berthier reducieren lufttrockne Braunkohlen 14—28 Theile Blei. Zum Vercoken eignen sich dieselben wegen ihrer leichten Zerbröckelung wenig. Bei Versuchen im Kleinen erhielt man 28—50 Procent Cokes.

§. 140. Steinkohle und Cokes.

Verschiedene Arten Steinkohlen.

Während Holz und Torf sich beim Verkohlen zusammenziehen, blähen sich manche Steinkohlen beim Vercoken auf und erleiden eine angehende Schmelzung; bei einigen Sorten behalten die Cokes ohne Änderung des Volums die äussere Gestalt der Steinkohlen bei; bei anderen Sorten zeigen die gewonnenen Cokes zwar die Form der Steinkohlen, aber das Volumen hat sich mehr oder weniger verringert. Karsten theilte deshalb die Steinkohlen ein in Backkohlen, Sinter- und Sandkohlen und er versteht unter ersteren solche, die, wenn sie als feines Pulver zum Vercoken angewendet werden, einen fest zusammengebackenen Cokes geben, der die innere Form des Verkohlungsgefässes angenommen hat; bei den Sandkohlen erhält man die Cokes als Pulver zurück und bei den Sinterkohlen mehr oder weniger zusammengefrittet.

Auf die technische Anwendbarkeit, namentlich auf die Brauchbarkeit zur Vercokung, hat diese Eigenschaft der Steinkohlen einen wesentlichen Einfluss und muss sie deshalb bei jeder dokimastischen Untersuchung bestimmt werden. Es geschieht dieses am einfachsten bei derselben Operation, durch welche man die aus den Steinkohlen ausbringbare Cokesmenge bestimmt. Das zer-

riebene Steinkohlenpulver wird entweder in eine Retorte, welche jedoch nur zu etwa $\frac{2}{3}$ damit angefüllt werden darf oder auch in einen gewöhnlichen Kupferprobentiegel gebracht und dieser von aussen so lange nach und nach bis zur völligen Rothgluth erhitzt, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet. Will man zugleich die entweichenden flüchtigen Producte (Leuchtgas, ammoniakalisches Wasser und Theer) untersuchen, so muss eine Retorte, mit passenden Vorlagen versehen, angewendet werden. Für den rein metallurgischen Zweck genügt es, die brennbaren entweichenden Gasarten an der Mündung der Retorte oder der Kupfertute zu entzünden und dient das Aufhören jeder Flamme als Kennzeichen für die beendigte Operation.

Man kann zur Controle das Vercoken einmal mit haselnussgrossen Stücken und ein zweites Mal mit ganz fein geriebenem Pulver vornehmen; dann einmal bei sehr langsam steigender Hitze und ein zweites Mal bei sehr rasch steigender Hitze. Bei rascher Hitze erfolgt zwar ein um einige (höchstens 6) Procent geringeres Cokesausbringen, aber die backende Eigenschaft der Steinkohlen wird im Allgemeinen durch rasche Verkohlung erhöht, so dass eine Steinkohle, welche bei langsamer Verkohlung sich als Sandkohle zeigt, bei sehr schneller Glühhitze einen gesinterten Cokes gibt.

Man hat also bei den Steinkohlen nicht nur auf die Menge, sondern auch wesentlich auf die Beschaffenheit der darstellbaren Cokes die Untersuchung zu richten.

Es muss in Bezug auf Heizung mit Steinkohlen besonders Rücksicht darauf genommen werden, ob die Hitze plötzlich und stark sein soll, wie bei den Schmiedekohlen, welche zur Hervorbringung einer Hitze dienen sollen, bei welcher das Eisen geschmiedet werden kann. Hierzu ist die in eine Sinterkohle übergehende Backkohle sehr geeignet. Will man ein starkes Flammenfeuer haben, so ist die Backkohle mit dem grössten Nutzen anzuwenden. Für Operationen dagegen, zu welchen eine langsamere, aber anhaltende Hitze erforderlich ist, wie für Destillationen, Kesselfeuerungen, Kalköfen &c., die Sinter- und

Sandkohle. De la Beche und Playfair [1]) haben den praktischen Werth verschiedener Steinkohlen für Dampfschiffe ermittelt aus der Verdampfungskraft (d. h. aus der Menge Dampf, welche ein bestimmtes Gewicht Brennstoff in einer gegebenen Zeit zu liefern vermag), aus dem Raum, welchen dieses Gewicht auf dem Transport im Schiffsraum einnimmt und aus der Abnutzung beim Transport (Cohäsion).

Zusammensetzung.

Die wichtigste Abhandlung über die Elementarzusammensetzung der Brennmaterialien aus dem Mineralreiche hat Regnault geliefert [2]). Der Anthracit ist die kohlenstoffreichste und die Sandkohle die kohlenstoffärmste Steinkohle. Es schwankt der Kohlenstoffgehalt zwischen 69—85 Procent und der Gehalt an hygroskopischem Wasser zwischen 1—12 Procent. Specif. Gewicht 1,05—1,41.

Der darstellbare Cokesgehalt schwankt bei den verschiedenen Steinkohlensorten zwischen 50—90 Procent.

Aschengehalt.

Die Aschenmenge von den Steinkohlen variiert von 0,5 bis über 20 Procent und ihre jedesmalige Beschaffenheit muss auf analytischem Wege ermittelt werden. Sie enthält keine oder nur wenig Alkalien, salzsaure oder phosphorsaure Salze und Jodverbindungen, dagegen vorwaltend Thon- und Kieselerde, Eisenoxyd, etwas Manganoxyd und kohlensaure Kalk- und Bittererde, ziemlich häufig auch Gyps. Zuweilen findet sich in Begleitung von Steinkohlen noch Bleiglanz, Blende, Zinnober, Gyps, Schwerspath, Dolomit, Apatit &c., auch gibt Berthier an, dass man Titanoxyd in rothen kleinen Krystallen auf den Kluftflächen des Sphärosiderits in den Engl. Steinkohlenlagern gefunden habe. Von allen diesen Köpern sind dann Rudera in der Asche ent-

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. CX., 212, 283; CXIV. 345.

[2]) Annales des mines. III. Série. T. XII, pag. 161. Regnault theilt hier auch die Resultate der Untersuchungen von Karsten und Richardson als Einleitung für seine Untersuchung mit. (Vergleiche Karstens Archiv für Bergbau und Hüttenwesen XII., p. 3, und Archiv f. miner. geognost. Bergbau und Hüttenkunde XI., p. 379. Erdm. Journ. für prakt. Chemie XI., p. 165 und XIII., p. 73, 143

halten. Ausserdem findet sich ziemlich häufig Schwefelkies in Begleitung von Steinkohlen, besonders auf den Spaltungsflächen derselben, und dieses macht, vorzugsweise für den Eisenhüttenbetrieb, eine besondere Untersuchung nothwendig, bei der man die Menge des in den Steinkohlen auf diese Art enthaltenen Schwefels (nach pag. 530) bestimmen und danach den Gehalt an Schwefelkies berechnen muss.

In der Asche des Anthracits von Budweis [1]) in Böhmen hat man im Centner $\frac{1}{4}$ Loth Silber und $\frac{1}{9}$ Loth Gold gefunden.

Beim Brennen schwefelkieshaltiger Braun- oder Steinkohlen werden nach Stein [2]) durch die entwickelte schweflige Säure und Schwefelsäure Dampfkessel, Eisenwerk &c. angegriffen.

Cokes.

Die Cokes bestehen durchschnittlich aus 85—92 Procent Kohlenstoff, 3—5 Procent Asche und 5—10 Procent hygroskopischem Wasser. Der Aschengehalt schwankt zwischen 1—30 Procent, der Gehalt an hygroskopischem Wasser kann bis 20 Procent steigen. Von dem Schwefelgehalt der Cokes war pag. 530 die Rede.

Cokes, welche im Grossen dargestellt sind, hat man bei der dokimastischen Untersuchung nach der Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts noch in verschlossenen Gefässen roth zu glühen, um sich von der Abwesenheit oder Gegenwart und dann der Menge solcher Stoffe, welche sich hierbei gasförmig entwickeln, Rechenschaft zu geben. Die Menge solcher sich noch gasförmig entwickelnden Körper pflegt bei den Cokes am grössten zu sein, welche in Gasbeleuchtungsanstalten oder in Vercokungsapparaten, bei denen man auf Theergewinnung Rücksicht nimmt, gewonnen werden.

Absoluter Wärmeeffect.

Die Brennkraft der Steinkohlen übertrifft, vorausgesetzt, dass sie nicht durch einen aussergewöhnlich hohen Aschengehalt verunreinigt sind, die Brennkraft des Holzes.

Die von Berthier und Karsten untersuchten Steinkohlen reducierten das 21,5—31,65fache ihres Gewichts Blei

---

[1]) Jahrb. der k. k. geolog. Reichsanst. 1854, Nr. 1, p. 225.

[2]) Polyt. Centr. 1855, p. 1284.

aus der Glätte und J a q u e l a i n fand bei eigentlichen Anthraciten, dass 1 Theil derselben über 33 Theile Blei reducierte.

Die Brennkraft der Cokes ist, vorzugsweise bedingt durch den Aschengehalt derselben, geringer als die der Holzkohlen; nur Cokes, die aus Steinkohlen gewonnen wurden, welche 80 bis 90 Procent derselben liefern, haben eine Brennkraft, welche derjenigen der Holzkohlen gleichkömmt.

Der Verlust an Brennkraft durch die Verkohlung ist bei den Steinkohlen geringer, als bei Holz und Torf.

Nachträge.

Proben auf trockenem und auf nassem Wege.

Pag. 2 u. 157. Geben gleich die Probiermethoden auf nassem Wege gewöhnlich genauere Resultate, als die auf trockenem Wege, so werden letztere dennoch in zahlreichen Fällen aus triftigen Gründen angewendet; dieselben sind schnell und in der Regel von gewöhnlichen Arbeitern ausführbar und gewähren den Vortheil, dass man durch sie nicht nur die Menge, sondern auch die physikalischen Eigenschaften des erzielten Productes erfährt. Auch nähert sich das auf trockenem Wege erhaltene Resultat der erzielbaren technischen Ausbeute mehr.

Sehr häufig findet man auf Hüttenwerken und in Probierlaboratorien zur Bestimmung eines Metalles, z. B. des Bleies, nur eine Methode in Anwendung, ohne alle Rücksicht, in welchen Verbindungen dasselbe enthalten ist. Es sollte jedoch nach Umständen jedesmal die zweckmässigste Probiermethode gewählt werden.

Büretten.

Pag. 86. Zur Anfertigung von Büretten hat Alex. Müller in Chemnitz Anleitung gegeben [1]).

[1]) Dingl. polyt. Journ, Bd. 136, p. 121.

Genauigkeit der Huss'schen (Österreichischen) Salpeterprobe.

Die von dem Österr. Artilleriehauptmann Huss herrührende Salpeterprobe ist nach Werther [1]) sehr ungenau, während dieselbe F. Toel [2]) vollkommen bewährt gefunden hat. Im metallurgischen Laboratiorium zu Clausthal wird dieselbe seit länger mit gutem Erfolge ausgeführt und auf die dabei erhaltenen Resultate der Preis des für die Pulvermühlen anzukaufenden Salpeters basiert. Pag. 107.

Toel empfiehlt bei Ausführung der Probe Nachstehendes zur Berücksichtigung:

1. Von grosser Wichtigkeit ist das richtige Verhältnis zwischen Wasser und Salpeter und dasselbe ist dadurch zu erreichen, dass man den Salpeter (40 Theile) in einem tarierten Becherglase mit eingestelltem Thermometer mit 100 Theilen Wasser übergiesst, im Sandbade bis auf 45 bis 50° R. erwärmt, das während des Lösens verdampfte Wasser ersetzt, dann filtriert und die zuerst durchgelaufene Hälfte der Lösung zur Krystallisationsbestimmung auf die Weise benutzt, dass man sie bis auf 2—3 Grad über den zu erwartenden Krystallisationspunct durch kaltes Wasser abkühlt, dann aber in freier Luft mit dem Rühren fortfährt. Das Filtrieren geschieht um nicht durch Staub oder Unreinlichkeiten die Krystallausscheidung zu befördern, und die Verwendung der ersten Hälfte der Lösung, weil bei hohem Procentgehalt des Salpeters sich zuweilen auf dem Filter schon Krystalle bilden.

Das verdampfte Wasser betrug bei einer Lösung von 10 Drachm. Salpeter in 25 Drachmen Wasser gewöhnlich 8—10 Gran, das beim Rühren verdampfende auf die Hälfte, also ungefähr $17^1/_2$ Drachmen, 2—3 Gran, welche Menge in Beziehung auf das richtige Verhältnis zwischen Lösungsmittel und Salpeter gewis nicht von Einfluss ist.

2. Das Thermometer muss ganz genau mit dem von Huss

---

[1]) Erdm. Journ. f. prakt. Chem. LII., 298.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. C, Heft I. pag. 78, October 1856.

gebrauchten stimmen, oder wenn das nicht der Fall ist, so muss man sich durch Versuche mit reinen Salpeterlösungen vergewissern, wie gross der Unterschied ist. Diese Vorsichtsmassregel ist bei Anschaffung eines neuen Thermometers im metallurgischen Laboratorium zu Clausthal stets beobachtet.

3. Die verschiedentsen Salze (Chilisalpeter, Kochsalz, kohlensaures Kali und Natron), bis zu 25 Procent dem Salpeter zugemischt, veränderten den Krystallisationspunct nur unbedeutend; ausserdem kommt Rohsalpeter mit 15 Procent Chlorsalzen z. B. sehr selten vor.

Auffindung von Natronsalpeter in Kalisalpeter.

Pag. 112. Toel und Hoyermann [1]) basieren ihre Prüfungsmethode darauf, dass Natronsalpeter, mit kohlensaurem Kali gekocht, Kalisalpeter und kohlensaures Natron gibt. Man bestimmt nach der Husschen Probe den Gehalt an salpetersaurem Kali in dem Probesalpeter, löst dann eine beliebige Menge, vielleicht $7\frac{1}{2}$ Drachmen desselben, in 25 Drachmen Wasser unter Zusatz von etwa 1 Drachme kohlensaurem Kali, bestimmt den Krystallisationspunct des Gemisches und kocht nun eine halbe Stunde lang, lässt bis auf 50° erkalten, ersetzt das verdampfte Wasser, filtriert und bestimmt wieder den Krystallisationspunct. Ist Natronsalpeter zugegen gewesen, so ist der Krystallisationspunct gestiegen.

Selbst bei Zusatz von 1 Procent Natronsalpeter kann eine Erhöhung des Krystallisationspuncts wahrgenommen werden. Weil die Erhöhung des Krystallisationspunctes nicht im Verhältnis mit dem Zusatz von Natronsalpeter fortschreitet, so ist daraus nicht auf den procentischen Gehalt des zu untersuchenden Salpeters an Natronsalpeter zu schliessen, und lehrt deshalb die Probe nur, ob überhaupt Natronsalpeter zugegen ist.

Bereitung von chemisch reinem Kochsalz.

Pag. 115. Zur Bereitung von chemisch reinem Kochsalz für die Gay-

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. C., p. 81.

Lussac'sche Silberprobe (pag. 331) löst man nach Mohr [1]) käufliches Kochsalz im Wasser, setzt Barytwasser in einigem Überschuss hinzu, so dass rothes Lackmuspapier gebläut wird, filtriert und verdampft beinahe zur Trockne. Den letzten Rest von Mutterlauge entfernt man, löst das Salz in möglichst wenig Wasser auf, filtriert und lässt das Kochsalz in Porzellanschalen an einem warmen Orte krystallisieren. Die getrockneten und zerriebenen Krystalle werden in einer Schale bei sehr starkem Feuer vollständig getrocknet und in gut verschliessbaren Gefässen aufbewahrt.

Durch das Barytwasser werden Schwefelsäure und Magnesia gefällt und durch das Eindampfen der Überschuss von Baryt und der von ihm in Freiheit gesetzte Kalk als kohlensaure Verbindungen abgeschieden.

Das in der Natur vorkommende Steinsalz pflegt so rein zu sein, dass man mit keinem Reagens die geringste fremde Beimischung entdecken kann.

Colorimetrische Proben.

Nach Gladstone's [2]) Versuchen sind alle Verfahren, quantitative Bestimmungen auf die Färbung von Flüssigkeit zu basieren, in welchen auch farblose Salze vorhanden sind, fehlerhaft. Pag. 158.

Bleiproben.

Vergleichung der verschiedenen Methoden zur dokimastischen Bestimmung des Bleies in ihrer Anwendung auf verschiedenartige Producte.

Markus [3]) hat nachstehende vergleichende Versuche mit den auf den Österr. Hüttenwerken gebräuchlichsten Probiermethoden für Bleierze zu Joachimsthal angestellt: Pag. 167.

[1]) Mohr's Titriermethode, 2. Abth. I. Lief., p. 39, 1856.
[2]) Liebig's und Kopp's Jahresbericht 1855, p. 270.
[3]) Österr. Zeitschr. 1856, Nr. 30, p. 234.

a. Probe mit schwarzem Fluss und Eisen. 1 Probiercentner feingeriebenes, gesiebtes und getrocknetes Probiergut (5,7 Gramm = 1 W. Loth) wurde mit 2 Probiercentner schwarzem Fluss, aus 16 Salpeter und 40 Weinstein erzeugt, und 60 Pfund Boraxglas in einer Mengkapsel gemengt und in eine Thontute gethan, auf deren Boden ein Stück starken Eisendrahtes von 1″ Länge und 40 Pfund Gewicht in senkrechter Stellung sich befand. Die mit 2 Centner abgeknistertem Kochsalz bedeckte Tute wurde im Steinkohlen-Muffelofen bei geschlossener Muffelmündung und halbgeöffnetem Luftzuge bei mässiger Temperatur eingeschmolzen, die Temperatur noch 6—7 Min. durch Öffnen der Muffelmündung herabgesetzt und nach einem weiteren gleichen Zeitraum bei geschlossener Muffel die letzte Hitze gegeben. Dabei achtet man sorgfältig auf das Aufhören des leisen Knisterns, welches, nach 7—8 Min. aufhörend, die Beendigung der Probe anzeigt. Die Dauer der Probe beträgt beiläufig 20 Minuten.

b. Rösten und reducierendes Schmelzen mit Eisen. 1 Probiercentner Bleiglanz wurde auf einem Scherben Anfangs bei geringer Temperatur etwa 30 Min. geröstet und sodann der Röstscherben zur Zerstörung der gebildeten schwefelsauren Salze 6—8 Min. lang in den hinteren heissen Theil der Muffel gethan. Das aufgeriebene Röstgut wurde mit 300 Pfund schwarzem Fluss innig gemengt und mit 50 Pfund Boraxglas in die mit einem Eisenstück von 20 Pfund am Boden versehene Tute gegeben, mit Kochsalz bedeckt und wie vorhin geschmolzen.

c. Rösten und Schmelzen mit schwarzem Fluss. 1 Centner geröstetes Erz wurde wie vorhin mit 300 Pfund schwarzem Fluss und 50 Pfund Borax, aber ohne Eisen geschmolzen.

Die erhaltenen Resultate ergaben:

1. dass die Eisenfällungsprobe a bei allen jenen Producten, welche ziemlich reines Schwefelblei enthalten, besonders bei hohen Gehalten in auffallend überwiegendem Grade, den höchsten Gehalt (bis 96 Procent von dem Gesammtbleigehalte) angibt.

2. Bei unreineren Bleierzen, welche mehr fremde Schwefelungen enthalten, gibt die Probe a ebenfalls den höchsten,

die Proben b und c einen jedoch nur um wenig Procente geringeren Gehalt an.

3. Sind fremde Schwefelungen in überwiegender Menge vorhanden, so weisen die Methoden b und c einen unbedeutend höheren Gehalt gegen die Probe a nach.

Levol's Schmelzprobe mit Blutlaugensalz und Cyankalium [1]).

Nach Levol ist das Verfahren, Bleiglanz durch Schmelzen mit schwarzem Fluss und Eisen auf seinen Bleigehalt zu probieren, in zweifacher Hinsicht noch mangelhaft. Einmal ist es schwierig, die zur Reduction des Bleierzes erforderliche Eisenmenge genau zu schätzen und ein Mangel oder Überschuss daran gibt entweder zu wenig Blei oder einen eisenhaltigen Regulus; dann ist man genöthigt, damit die Reaction vollständig erfolgt und das Blei sich zu einem Regulus vereinigt, eine sehr hohe Temperatur anzuwenden, bei welcher sich Blei verflüchtigt. Zwar lässt sich der erstere Übelstand durch Anwendung eiserner Tiegel beseitigen, allein diese werden leicht unbrauchbar und bedingen ein Ausgiessen der geschmolzenen Masse, wobei leicht Bleikörner in der Schlacke bleiben. Pag. 177.

Bei Anwendung eines Gemenges von 50 Cyankalium und 100 entwässertem Blutlaugensalz auf 100 Bleiglanz geht der Bleiverlust auf 2—2½ Procent herab, wahrscheinlich in Folge der leichten Schmelzbarkeit des Gemenges und der ausserordentlichen Zertheilung des Eisens im Blutlaugensalz. Bei antimonhaltigen Bleiglanzen ist dieses Verfahren nicht anwendbar, weil das Antimon im Blei abgeschieden wird. Cyankalium allein gibt wegen des grösseren Rückhaltes an Schwefelmetall ein geringeres Bleiausbringen.

Beschickung der Bleiproben zu Schemnitz.

Auf 1 Centner verröstetes Mehl 2 Centner schwarzen Fluss Pag. 183.

---

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1856, Nr. 38, p. 319.

(aus 1¾ Theilen Salpeter und 2 Theilen Weinstein), 6—8 Pfund Borax und eine Kochsalzdecke.

Kupferproben.

Beschickung der Kupferproben zu Schemnitz.

Pag. 198. Auf 1 Centner verröstetes Probemehl 3 Centner schwarzen Fluss, 10—12 Pfund Borax und eine Kochsalzdecke.

Fleitmann's Kupferprobe [1]).

Pag. 220. Je nachdem zur Auflösung der kupferhaltigen Substanz Salpetersäure angewandt ist oder nicht, schlägt man folgende Wege ein:

1. Wenn die Lösung frei von Salpetersäure und von hinderlichen Metallen, wie Antimon und Arsen ist, fällt man das Kupfer durch Zink, entfernt das überschüssige Zink durch Digerieren mit verdünnter Schwefelsäure, süsst den Niederschlag gut aus und löst ihn in einer sauren Lösung von Eisenchlorid. Die Auflösung geschieht rasch und liefert das doppelte Äquivalent Eisenoxydul, welches mit übermangansaurem Kali auf bekannte Weise (pag. 274) titriert wird. Die Lösung in Eisenchlorid und die Titrierung mit Chamäleon nimmt kaum so viel Zeit weg, als eine Austrocknung und Wägung des Kupferschwammes.

2. Bei Vorhandensein von Salpetersäure fällt man (Eisen-, Blei-, Wismuthoxyd &c.) durch Ammoniak, filtriert und fällt aus der ammoniakalischen Kupferlösung das Kupfer durch feingeraspeltes oder geschabtes Zink. Die Fällung geht bei einiger Erwärmung rasch von statten und ihre Vollendung gibt sich bei Abwesenheit von Nickel durch das Verschwinden der blauen Farbe zu erkennen. Mit dem Kupfer wird, wie vorhin angegeben, verfahren.

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 96, p. 215; Bd. 98, p. 141. — Berg- u. hüttenm. Ztg. 1856, Nr. 39, p. 357. — Mohr's Titriermethode, 1. Abth., p. 363.

Ist Arsen vorhanden, so verwandelt man dasselbe beim Lösen durch Zusatz von Salpetersäure, chlorsaurem Kali &c. in Arsensäure, versetzt mit Ammoniak im Überschusse, fällt mit schwefelsaurer Magnesia arsensaure Ammoniak-Talkerde aus, filtriert und schlägt aus der Lösung, wie pag. 550, das Kupfer nieder.

Heine's colorimetrische Kupferprobe.

Pag. 233.

Um im Blei, welches zur Bleiweissfabrikation verwandt werden soll, die geringste noch schädliche Kupfermenge (0,01 Procent und weniger) zu finden, muss man bis 30 Probiercentner des Probiergutes in Salpetersäure lösen, die Lösung mit Schwefelsäure zur Trockne dampfen, die trockene Masse mit schwefelsaurem Wasser ausziehen und dann mit Ammoniak fällen.

Titriermethode mit Cyankalium.

Pag. 237.

Man bringt nach Mohr [1]) die kupferhaltige Verbindung in ammoniakalische Oxydlösung und setzt so lange eine titrierte Cyankaliumlösung hinzu, bis die blaue Färbung, ohne Entstehung eines Niederschlags, verschwindet. Die Cyankaliumlösung titriert man mittelst metallischen Kupfers so, dass 1 Cubicentim. davon etwa 0,01 Gramm Kupfer entspricht.

Dieses Verfahren ist dem Pelouze'schen weit vorzuziehen.

Eisenproben.

Auffindung von Titansäure und Vanadinsäure in Eisensteinen.

Pag. 257.

Nach Boedecker [2]) wird zur Auffindung von Titansäure der feingepulverte Eisenstein mit dem 6—8fachen saurem

---

[1]) Mohr's Titriermethode 2. Abth., I. Lief., p. 91, 1856.

[2]) Verhandlungen des naturhistorischen Vereins der Preuss. Rheinlande und Westphalens. 12. Jahrg., 2. Heft, p. 109, 1856.

schwefelsauren Kali bei mässiger Rothglühhitze in einem Platintiegel geschmolzen, die erkaltete und gepulverte Salzmasse mit kaltem Wasser ausgezogen und die filtrierte Lösung gekocht, wobei gelblichweisse Flocken von eisenhaltiger Titansäure niederfallen, welche der Phosphorsalzperle die pag. 257 angeführte charakteristische Färbung im Reductionsfeuer ertheilt. Um reine Titansäure zu erhalten, glüht man die eisenhaltige Säure in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas und zieht dann das gebildete Schwefeleisen mit Salzsäure aus. Auf Platindraht oder auf Kohle mit Phosphorsalz im Reductionsfeuer behandelt, entsteht eine violette Färbung.

Zur Erkennung der Vanadinsäure wird der feingepulverte Eisenstein mit ¼ seines Gewichtes Salpeter geschmolzen und ½ Stunde geglüht, dann mit Wasser ausgekocht, die Lösung eingedampft, um den grössten Theil des salpetrigsauren Kalis auskrystallisieren zu lassen und dann mit Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium einige Zeit gekocht. Dabei scheiden sich Chromoxyd, Thonerde und Kieselsäure aus, während das Vanadin eine braunrothe (bierbraune) Lösung von Schwefelnatrium-Schwefelvanadium erzeugt, aus der braunes Schwefelvanadium durch Zusatz von verdünnter Salzsäure niederfällt. Durch Rösten ist dasselbe leicht in Vanadinsäure zu verwandeln, welche im Borax, wie im Phosphorsalz, als solche leicht erkannt werden kann.

Silberproben.

Beschickungen der Silberproben beim k. k. Haupt-Probieramt zu Schemnitz [1]).

Pag. 296. 1. Beschickung der Silberproben aus Silber- und Bleigeschicken. ⅓ Probiercentner, doppelt eingewogen, wird beschickt a) mit ⅓ Centner Bleiglasfluss, worin 40 Pfund Borax und 10 Pfund Bleiglas nach der Zusammenwage (aus 4 Theilen Bleiglas und 4 Theilen Boraxglas) enthalten sind;

[1]) Oesterr. Zeitschr. 1856, Nr. 34, p. 269.

und b) mit 6 Centner silberfreiem Villacher Blei, wovon $\frac{1}{3}$ zu unterst auf den Eintränkscherben, darauf $\frac{1}{8}$ Centner Erz nebst Fluss und nach deren Untereinandermischung die anderen $\frac{2}{3}$ Blei zur Bedeckung des Einsatzes kommen.

2. Beschickung der Silberproben aus dürren schwefelarmen Erzen und Schliechen. Wie bei 1., nur setzt man noch 6—8 Pfund Borax zu.

3. Beschickung der Silberproben aus schwefelreichen Geschicken. Auf $\frac{1}{8}$ Probiercentner Probemehl $\frac{1}{2}$ Centner Bleiglasfluss, 6—8 Pfund Borax und 7 Centner Blei.

4. Beschickung der Proben aus Kupfer und mehrere Schwefelmetalle führenden Geschicken. Auf $\frac{1}{8}$ Centner Mehl 8 Centner Villacher Blei, $\frac{1}{2}$ Centner rothe Villacher Glätte und 8—10 Pfund Borax.

Verfahrungsweise zur Vermeidung bedeutender Silberhaltdifferenzen specif. leichter Probemehle.

Pag. 288.

Auf den Hüttenwerken zu Felsöbánya wird die Ansiedeprobe für güldische Silbererze auf die Weise ausgeführt, dass man die Probemehle auf eine Unterlage von granuliertem Villacher Blei in die Eintränkteste einwiegt und mit solchem bedeckt in die Muffel zum Ansieden bringt. Bei diesem Verfahren hat von Berks [1]) wahrgenommen, dass die wesentlichsten Differenzen an güldischem Silber sich bei Probemehlen von sehr geringem specif. Gewichte ergeben, was seinen Grund darin hat, dass dieselben, bei allmähligem Schmelzen der Bleidecke an die Oberfläche steigend, stets in einer rotierenden Bewegung obenauf schwimmen und am Rande der Eintränkteste einen Kranz von Krätze bilden, welcher mehr oder weniger rohe Probemehltheilchen einschliesst, die beim Ausgiessen des Werkbleies in die Giessbuckel auf immer demselben entzogen werden. Dieser Übelstand wurde dadurch beseitigt, dass man das eingewogene Probemehl sorgfältig mit dem granulierten Blei mengte und dann eine Bleidecke gab. Dabei wird jedes Bleikörnchen beinahe mit

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. 1856, Nr. 46, p. 362.

Probemehlstäubchen überzogen, welches beim Schmelzen dann letztere anzieht, einsaugt und, mit den übrigen Bleikörnchen ein Ganzes bildend, den Metallgehalt des Probemehls möglichst vollständig dem Werkblei zuführt.

Das letztere Verfahren ist seit langen Jahren auf den Harzer Silberhütten in Anwendung.

Silberverlust in Rücksicht auf die angewandte Bleimenge beim Cupellieren [1]).

Pag. 318. In dem metallurgischen Laboratorium zu London sind von Hambly Versuche angestellt, welchen Einfluss es auf den bei der Cupellation stattfindenden Silberverlust hat, wenn dabei verschiedene Mengen von Silber mit demselben Mengenverhältnis von Blei angewendet werden und welcher Silberverlust durch Vergrösserung des Bleizusatzes entsteht.

Angewendetes		Silberverlust
Blei	Silber	auf 1000
Grän	Grän	Theile
250	25	10,67
100	10	10,35
10	1	12,25

Wurden 5 Grän Silber steigend mit 5—175 Grän Blei abgetrieben, so betrug der Silberverlust auf 1000 Theile 5,5 bis 18,8 Theile.

Gay-Lussac's Silberprobe.

Pag. 330. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, dem Gay-Lussac'schen Verfahren der Silberproben auf nassem Wege, trotz der vielfältigen Anwendung an den verschiedensten Orten, wesentliche Abänderungen hinzuzufügen.

Mohr [2]) macht dazu nachstehende Bemerkungen:

---

[1]) Bergwfr. Bd. XIX., Nr. 35, p. 550. — Berg- u. hüttenm. Ztg. 1856, Nr. 43, p. 361.

[2]) Mohr's Titriermethode 2. Abth., I. Lief., p. 36, 1856.

1. Während bei den Titrierproben gewöhnlich eine constante Menge der Probe abgewogen und ihr Gehalt durch ungleiche Mengen titrierter Flüssigkeit bestimmt wird, so nimmt man bei der Silberprobe wechselnde Mengen der Probe, aber gleichbleibende Mengen der titrierten Flüssigkeit.

Eine gewöhnliche Bürette gestattet wegen ihrer Weite kein sehr scharfes Ablesen und ihre Theilstriche können nicht so genau richtig sein, als der eine Strich an der bei der Silberprobe gebräuchlichen Pipette.

Die Ausführung der Probe geschieht demnach in der Weise, dass man eine ungefähr 1 Gramm Silber enthaltende Probemenge auflöst, 100 Cubiccentim. Normalkochsalzlösung, welche genau 1 Gramm Silber fällen, zusetzt, und dann die Silberfällung durch die Zehntlösung vollendet. Der Silbergehalt der Probe muss durch eine annähernde Probe bestimmt werden.

2. Gay-Lussac empfahl eine starke Kochsalzlösung ein für allemal durch einen Eindampfungsversuch auf ihren Gehalt zu probieren und nach diesem Resultate die Zusammensetzung der Normalkochsalzlösung zu berechnen.

Nach Mohr kann man sich einer vollständig gesättigten Kochsalzlösung bedienen, auf welche ein Unterschied in der Temperatur so gut wie gar keinen Unterschied im Gehalte macht. 10 Cubiccentim. einer solchen Lösung enthalten 3,184 Gramm Kochsalz. Verdünnt man 17 Cubiccentim. davon mit Wasser zu 1 Liter, so fällen 100 Cubiccentim. gerade 1 Gramm Silber aus.

3. Mohr hat durch Anwendung von Kautschukröhren und Quetschhähnen eine Pipettenvorrichtung (c. l. pag. 47) hergestellt, welche sich vor der Gay-Lussac'schen mit silbernen Röhren und Hähnen durch Wohlfeilheit auszeichnet. Durch Bestreichen der Pipettenspitze mit Talg oder Paraffin wird das Gay-Lussac'sche Wischzeug entbehrlich.

4. Das Auflösen des Probesilbers geschieht in chlorfreier, verdünnter Salpetersäure von 1,2 specif. Gewichte. Starke Säure löst das Silber langsamer auf. Das Glas stellt man an einen warmen Ort oder in warmes Wasser, wobei man den Glasstöpsel entweder abnimmt oder lose aufsetzt.

5. Die Unbequemlichkeit bei der Gay-Lussac'schen Probe,

dass zwischen zwei Versuchen und Beobachtungen bis zum Klarwerden der Flüssigkeit eine Zeit verstreichen muss, und dann, dass bei nicht genügender Klärung das Entstandensein einer Trübung zweifelhaft bleibt, — hat Mohr durch eine Modification des Verfahrens (c. l. pag. 54) zu umgehen gesucht.

Goldproben.

Goldprobe mit dem Sichertroge [1]).

Pag. 345. Erfahrungsmässig gibt diese Probe einen geringeren Goldgehalt an, als man durch die Aufbereitung im Grossen wirklich ausbringt. Demungeachtet gewährt sie ein schnelles und wohlfeiles Mittel, um eine Gangart oder Sand auf Gold zu untersuchen und es lässt sich durch fortgesetzte vergleichende Beobachtungen ein Coefficient ermitteln, durch dessen Anwendung bei gleichartigem Object und Verfahren der wahre Mühlgoldgehalt aus dem Ergebnisse der Sicherprobe mit ziemlicher Sicherheit berechnet werden kann. So ist für die in Böckstein und Rauris verpochten Gänge nach einem 20jährigen Durchschnitt dieser Coefficient zu 1,15 und 1,39 bestimmt. Die Differenz zwischen dem Ergebnisse der Sicherprobe und dem wirklichen Ausbringen hängt übrigens nicht blos von der Beschaffenheit der Gangarten, sondern ebensosehr von der Geschicklichkeit und dem Verfahren der Goldzieher ab. Vor Allem ist jedoch darauf zu sehen, dass durch sorgfältige Verjüngung des zu prüfenden Pochgangvorrathes oder Sandes, oder, wo es sich um Beurtheilung anstehender Gänge handelt, durch geeignete Bohrmehl- oder Verschrämungsproben ein möglichst gleichartiges Material für den Sichertrog, wie für die Aufbereitung hergestellt werde.

Nach Ramdohr und Riehn [2]) wird in der Münze zu

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. 1853, p. 288.

[2]) v. Carnall, Preuss. Zeitschr. 1856, Bd. IV., Lief. 2, p. 118.

San Francisco die Feuerprobe zur Bestimmung des Goldgehaltes in dem goldführenden Quarze Californiens nur sehr selten angewendet. Meistens genügt es, ein Stück von bekanntem Gewichte in einem Mörser zu pulverisieren, das Pulver in einer hölzernen oder eisernen Pfanne durch Wasser genügend anzureichern und dann zu amalgamieren. Das Pulverisieren darf nicht auf einmal geschehen, sondern der Mörser muss öfters geleert, der Inhalt durch sehr feine Siebe separiert und die grösseren Stückchen von Neuem gestampft werden, da goldschaumähnliche Stückchen beim Waschen zu leicht verloren gehen.

Mit dem Gegenstande vollkommen vertraute Praktiker pflegen ziemlich richtig den Goldgehalt mit dem Auge zu schätzen, indem sie eine kleine Quantität pulverisieren und in dem sogen. Horne auswaschen. Dasselbe besteht aus einem nahe der Wurzel abgeschnittenen Stücke eines Ochsenhornes, aus welchem der Länge nach ein trogartiges Stück ausgeschnitten ist.

Beschickungen für Goldsolutionsmehle zu Schemnitz.

Pag. 347 und 348.

Die Goldsolutionsmehle werden entweder wie die Silbererze (pag. 552) angesotten oder nach vorausgegangener Röstung mit Glätte in Tiegeln geschmolzen, namentlich wenn sie arm sind. Man beschickt $1\frac{1}{2}$ Loth Civilgewicht geröstetes Mehl mit 7 Loth Solutionsfluss, bestehend aus 28 Pfund Pottasche, 24 Pfund Glätte, $1\frac{1}{2}$ Pfund Kolophonium und 8 Loth Kohlenstaub.

Wismuthproben.

Bestimmung eines Wismuthgehaltes im Blei.

Pag. 410.

Man löst die zu dünnen Blättchen geschlagene Legierung in Salpetersäure und dampft die Lösung mit Schwefelsäure in einer Porzellanschale oder in einem Digerierglas so weit ab, bis

die freie Schwefelsäure zu verdampfen beginnt. Die nach der Abkühlung mit Wasser verdünnte Masse wird aufs Filter gebracht, das darauf zurückbleibende schwefelsaure Bleioxyd gut ausgesüsst, getrocknet, geglüht, gewogen und aus dem erhaltenen Gewichte das metallische Blei berechnet. Das Filtrat versetzt man mit überschüssigem Ammoniak, filtriert das kohlensaure Wismuthoxyd ab, süsst aus, trocknet den Niederschlag, thut ihn mit dem Filter in eine Probiertute, schüttet schwarzen Fluss oder Pottasche und Mehl darauf und erhitzt die bedeckte Tute etwa $1/4$ Stunde in der glühenden Muffel, worauf sich metallisches Wismuth nach dem Erkalten und Aufschlagen der Tute vorfindet.

Zinkproben.

Zinktitrierproben.

Pag. 419 und 420.

Mohr [1]) hat die Titrierproben für Zink von Kieffner mit Kaliumeisencyanid und von Schaffner mit Schwefelnatrium weniger gut anwendbar befunden, als die Schwarz'sche Methode. Bei der Schaffner'schen Probe findet der Übergang der Farbe des Eisenoxyds in Schwarz sehr langsam statt und bei bedeutendem Zinkgehalte wird der Schwefeleisenniederschlag so durch das Schwefelzink umhüllt, dass das Ende der Operation trügerisch wird.

Quantitative Versuche mit Schaffner's Methode, im metallurgischen Laboratorio zu Clausthal angestellt, gaben gute Resultate. Auch soll das Verfahren als Betriebsprobe zu Moresnet eingeführt sein.

Für das Schwarz'sche Verfahren werden nachstehende Modificationen angegeben. Das mittelst Schwefelammonium ausgefällte, ausgewaschene Schwefelzink wird nebst Filter in eine 6—800 Cubiccentim. haltende Flasche, in der sich eine genügende

---

[1]) Mohr's Titriermethode 2. Abth., 1 Lief., p. 70, 1856.

Menge Eisenchlorid und etwas Schwefelsäure befindet, gethan, die Flasche mit Glasstöpsel versehen, leise umgeschüttelt, nach einiger Zeit stärker geschüttelt und dann ½ Stunde stehen gelassen. Dabei muss die Flüssigkeit immer vom überschüssigen Eisenchlorid gelb erscheinen. Bei Mangel daran lüftet sich der Stöpsel unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. Beim Öffnen der Flasche muss der Geruch nach letzterem verschwunden sein &c.

Anhang.

I. Schmelzbarkeit verschiedener Silicate.

Zweck von Schmelzproben.

Der Hüttenmann kann häufig sehr gute Aufschlüsse und wesentliche Fingerzeige gewinnen, wenn er für einen Schachtofenbetrieb bestimmte Beschickungen ganz genau mit denselben Stoffen und genau in denselben gegenseitigen Gewichtsverhältnissen, wie sie für den grossen Betrieb bestimmt sind, einer Schmelzprobe im Kohlentiegel unterwirft. Die bei diesen Schmelzproben anzuwendende Hitze muss derjenigen möglichst gleichkommen, welche man beim grossen Betriebe anwendet. Solche Schmelzproben sind wesentliche Hülfsmittel, namentlich um eine geeignete Schlackenbildung aufzufinden, sie können aber ausserdem auch über manche andere Verhältnisse, z. B. in Bezug auf Blei- und Kupfersteinmenge und Beschaffenheit derselben, welche neben Metallausscheidungen beim grossen Betriebe zu erwarten stehen, ein vorläufiges Anhalten geben.

Derartige Schmelzproben werden häufig vom Eisenhüttenmanne zur Ermittelung zweckmässiger Beschickungen für den Schachtofenbetrieb vorgenommen; sie geben jedoch auch oft für den Silber-, Blei-, Kupfer- &c. Hüttenbetrieb für Schachtofenbeschickungen Resultate, welche diejenigen überraschen, die mit solchen Schmelzversuchen nicht bekannt sind.

Sollen diese Schmelzproben allen Nutzen gewähren, welcher durch sie zu erreichen steht, so hat man zu ihrer Anstellung

und Ausführung wesentlich zu berücksichtigen, was über die Schmelzbarkeit verschiedener Silicate bekannt ist. Es ist im Nachfolgenden kurz das Nöthigste hierüber zusammengestellt.

Dass es die Kieselerde ist, welche durch Silicatbildung die Erden und mehrere Metalloxyde schmelzbar macht, ist eine namentlich von Berzelius zur Erkenntnis gebrachte Thatsache.

Erden.

Die Schmelzpuncte der reinen Erden liegen über dem Schmelzpuncte des Platins und sind bis jetzt nicht nach Graden bestimmt; vergleichungsweise ergibt sich aus den darüber angestellten Versuchen, dass von ihnen Kalkerde am strengflüssigsten ist, dann Talkerde, Thonerde, Kieselerde und Baryterde folgt.

Einfache Silicate.

Von den Silicaten der Thonerde

	$2Al^2O^3, SiO^3$. (I)	Al^2O^3, SiO^3 (II)	$Al^2O^3, 2SiO^3$ (III)	$Al^2O^3, 3SiO^3$ (IV)
Kieselerde	35,7	47,4	64,3	73
Thonerde	64,3	52,6	35,7	27

bedürfen Nr. III. und IV. nach Plattner 2400° [1]), um zu einer Perle zusammenzuschmelzen, Nr. I. und II. sind nach Berthier [2])

---

[1]) Plattner's hier benutzte wichtige Arbeit bildet einen Theil des Werkes: „die Anwendung der erwärmten Gebläseluft &c. von Merbach. Leipzig 1840." P. hat zur Bestimmung der Temperaturen Legierungen angewendet, deren Schmelzpuncte zwischen 230—2534° C. liegen. Zur Berechnung des Schmelzpunctes einer Legierung wurde die noch unerwiesene und nach den neueren Untersuchungen Kopp's sehr unwahrscheinliche Thatsache angenommen, die Legierung schmelze bei einer Temperatur, welche durch die Formel $x = As + Bs'$ gefunden wird, in der x die gesuchte Schmelztemperatur der Legierung bezeichnet, welche A Theile eines bei s Grad schmelzenden und B Theile eines andern bei s' schmelzenden Metalles enthält. Da nun P. ausser der Temperaturberechnung auch die Legierung selbst angegeben hat und den Schmelzpunct des Zinns zu 230°, des Bleis zu 334°, des Silbers zu 1023°, des Goldes zu 1102°, des Kupfers zu 1173° und des Platins zu 2534° ansetzt, so lassen die Berechnungen eine mögliche Correctur zu. In Bezug auf das Nähere muss hier auf das Werk selbst verwiesen werden. Alle Temperaturangaben sind nach der 100theiligen Scale von P. gemacht.

[2]) Berthier, traité des essais par la voie sèche. Paris 1834. T. I., pag. 417 &c. oder die Bearbeitung von Kersten Bd. I., pag. 356 &c.

noch strengflüssiger, als diese; nach Sefström [1]) steht II. in der Schmelzbarkeit mit III. gleich.

Von den Silicaten der Talkerde

	$6MgO,SiO^3$ (I)	$3MgO,SiO^3$ (II)	$3MgO,2SiO^3$ (III)	MgO,SiO^3 (IV)
Kieselerde	27,8	43,5	59,9	70
Talkerde	72,2	56,5	40,1	30

bedarf Nr. III. nach P. 2250° C., Nr. IV. nur 2200, um zu einem in der Hitze klaren Glase zu schmelzen; nach B. und S. dagegen ist III. leichtflüssiger als IV., ferner II. strengflüssiger als III. und IV., was B. auch von Nr. I. angibt. Die Silicate der Talkerde I. und II. sind strengflüssiger als die Thonerdesilicate III. und IV.

Von den Silicaten der Baryterde

	$3BaO,SiO^3$, (I)	$3BaO,2SiO^3$ (II)	BaO,SiO^3 (III)	$BaO,2SiO^3$ (IV)	$BaO,3SiO^3$ (V)	$BaO,4SiO^3$ (VI)
Kieselerde	17,2	29,3	38,4	55,5	65,2	71,5
Baryterde	82,3	70,7	61,6	44,5	34,8	28,5

bedarf, um zu einer in der Hitze klaren Perle geschmolzen zu werden, II. nach P. 2200°, III. dagegen nur 2100°. B. bestätigt dieses im Allgemeinen und gibt noch an, dass IV. und V. nur um wenig strengflüssiger sind; noch mehr ist I., und noch weit mehr ist VI. strengflüssiger.

Nr. I. möchte, wenn nicht leichtflüssiger, doch ebenso leichtflüssig, als die Thonerdesilicate III. und IV. sein.

Von den Silicaten der Kalkerde

	$12CaO,SiO^3$ (I)	$6CaO,SiO^3$ (II)	$4CaO,SiO^3$ (III)	$3CaO,SiO^3$ (IV)	$3CaO,2SiO^3$ (V)	CaO,SiO^3 (VI)	$3CaO,4SiO^3$ (VII)
Kieselerde	11,5	22	29,7	35,8	52,8	62,2	75,6
Kalkerde	88,5	78	70,3	64,2	47,2	37,8	24,4

bedarf, um zu einer in der Hitze und nach dem Erkalten klaren Perle zu schmelzen, V. nach P. 2150° und VI. 2100°. B. hält V. für leichtflüssiger als VI., strengflüssiger als beide alle übrigen, und zwar I., II. und III. für am strengflüssigsten, dann folgt IV. und VII.; letzteres frittet etwas in der Temperatur zusammen, in welcher V. schmilzt.

S. gibt VI. als das leichtschmelzendste an, dem dann V.

---

[1]) Erdm. Journ. f. techn. u. ökon. Chem. Bd. X., 145 u. Bd. XV., 149.

ziemlich nahe stehe, weniger leichtschmelzend sei VII. und noch weniger IV.

Nr. I., II., III. und auch IV. sind schwerschmelzender als die Thonerdesilicate III. und V.

Aus Obigem geht hervor, dass von den Silicaten der einfachen Erden die Bi- und Trisilicate die leichtflüssigsten sind. Die Bi- und Trisilicate der Kalk- und Baryterde sind am leichtflüssigsten, weniger leichtflüssig sind die der Talkerde und noch weniger die der Thonerde.

Von den gemischten Silicaten der Baryt- und Kalkerde Doppelsilicate.

	$3BaO,2SiO^3+5(3CaO,2SiO^3)$ (I)	$3BaO,2SiO^3+11(3CaO,2SiO^3)$ (II)	$3BaO,4SiO^3+5(3CaO,4SiO^3)$ (III)
Kieselerde	45	48,6	63,1
Baryterde	20	10,0	24,8
Kalkerde	35	41,4	12,1

bedürfen zu ihrer Bildung und Schmelzung zu einer Perle I. und II. nach P. 2100°. B. gibt an, dass II. und III. etwa gleiche Schmelzbarkeit haben.

Von den gemischten Silicaten der Baryt- und Thonerde bedarf

$$3\,BaO,2\,SiO^3+6\,(Al^2O^3,2\,SiO^3)$$

Kieselerde	54
Baryterde	20
Thonerde	26

um zur Perle zu schmelzen nach P. 2050°, womit B. im Allgemeinen übereinstimmt.

Von den Silicaten der Kalk- und Bittererde gibt B.

$$3\,CaO,2\,SiO^3+3\,MgO,2\,SiO^3$$

Kieselerde	55,5
Kalkerde	25,8
Talkerde	18,7

als das leichtschmelzendste an und P. ermittelte, dass es bei 2000° zu einer in der Hitze klaren Glasperle schmolz. B. gibt noch an, dass bei der Temperatur, in welcher dieses Doppelsilicat schmilzt, die übrigen von ihm untersuchten Silicate (I) $3\,CaO,SiO^3+3\,MgO,SiO^3$, (II) $3\,CaO,2\,SiO^3+2(3\,MgO,2\,SiO^3)$, (III) $2\,(3\,CaO,2\,SiO^3+3\,MgO,2\,SiO^3$, (IV) $CaO,SiO^3+3\,(MgO,SiO^3)$, (V) CaO,SiO^3+MgO,SiO^3, (VI) $2\,(3\,CaO,4\,SiO^3)+3\,MgO,4\,SiO^3$, (VII) $3\,CaO,4\,SiO^3+2\,(3\,MgO,SiO^3)$ mehr oder weniger in Fluss

kommen und zwar V. am wenigsten. Leichtschmelzender waren VI., VII., IV. und noch mehr II. und III.

S. gibt keinen bedeutenden Unterschied unter der Schmelzbarkeit der Silicate $3CaO, 2SiO^3 + 3MgO, 2SiO^3$ den Nr. I., II., III. u. V. an. Die glasigste Schlacke erhielt er von $3CaO, 2SiO^3 + 3MgO, 2SiO^3$, minder glasig waren die von II. und III. und noch weniger die von I. und V.

Von den Silicaten der Thonerde und Kalkerde hat B. eine grosse Menge dargestellt und er zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass diejenigen die schmelzbarsten sind, welche zwischen

$3CaO, 2SiO^3 + Al^2O^3, 2SiO^3$ und $6CaO, SiO^3 + 2Al^2O^3, SiO^3$

	(I)	(II)
Kieselerde	57,5	25,9
Kalkerde	26,5	46,3
Thonerde	16,0	27,8

inne liegen und zwar um so mehr ihre Basen sich dem Verhältnis von 2 Äquivalent Kalkerde auf 1 Äq. Thonerde nähern. Zwar schmelzen sie noch ziemlich gut, wenn die Basis aus gleichen Äq. Thonerde und Kalkerde besteht, aber viel schwieriger, wenn sie auf 1 Äq. Kalkerde 2 Äq. Thonerde enthalten. B. fügt noch hinzu, dass die Kalk- und Thonerdesilicate einen grossen Überschuss von Kalkerde enthalten können, ohne dass sie aufhören, schmelzbar zu sein, aber sie werden um so strengflüssiger, je mehr Thonerde in ihrer Mischung ist. B. konnte Nr. II. nicht in Fluss bekommen, dagegen brachte er

$3CaO, SiO^3 + Al^2O^3, SiO^3$

	(III)
Kieselerde	40,5
Kalkerde	37,2
Thonerde	22,3

zum Schmelzen. Ich habe viele Versuche über die Schmelzbarkeit gemischter Kalk- und Thonerdesilicate angestellt und erhielt von 56 Kieselerde, 30 Kalkerde und 14 Thonerde bei der niedrigsten Temperatur eine gute Schlacke, so dass ich dieses Verhältnis als das leichtschmelzendste anzugeben habe. P. bestimmte die Temperatur, bei welcher I. und III. zur nach dem

Erkalten klaren Perle schmelzen und fand für I. 1950°, für III. 1918°.

S. erhielt von $3\,CaO, SiO^3 + 2\,(Al^2O^3, SiO^3)$, $3\,CaO, 2\,SiO^3 + 2\,(Al^2O^3, SiO^3)$ und $3\,CaO, 2\,SiO^3 + Al^2O^3, 2\,SiO^3$ gut geflossene Gläser.

Über die Talk- und Thonerdesilicate, von denen B.

$3\,MgO, SiO^3 + Al^2O^3, SiO^3$ und $3\,MgO, SiO^3 + Al^2O^3, 2\,SiO^3$

	(I)	(II)
Kieselerde	45,9	63,0
Talkerde	29,3	20,0
Thonerde	24,8	17,0

untersucht hat, gibt derselbe an, dass die Talkerde wie die Kalkerde die strengflüssigsten Thonerdesilicate zum Flusse bringen könne, sie jedoch weniger, als diese flussbefördernd sei. S. brachte I. zu einer gut geflossenen Schlacke.

Die Kieselerde gibt mit Schwefelbarium leicht schmelzende Oxysulphurete. Ich erhielt aus Sulphosilicate.

	(I)	(II)	(III)
Schwerspath	437,4	218,7	145,8
Kieselerde	57,7	57,7	57,7,

zusammengewogen nach den Formeln $3\,BaO, SiO^3$, $3\,BaO, 2\,SiO^3$, BaO, SiO^3, im Essenfeuer im Kohlentiegel 3 sehr gut geflossene, mit Wasser hepatisch riechende, in Königswasser nur schwierig (besonders III.) angreifbare Schlacken, von denen sich III. am glasigsten zeigte. P. hat gefunden, dass sich II. vollständig bei 1818° im Kohlentiegel bildet.

Zu einer Verbindung von Kieselerde mit Schwefelcalcium wog P. (nach der Formel CaO, SiO^3) 6,18 Kieselerde und 92,0 Gyps zusammen, erhielt aber nur bei 1932° eine zusammengebackene, leicht zerreibliche Masse, dagegen erhielt derselbe aus

	(I)	(II)
Kieselerde	48,6	45,0
Schwerspath	15,2	30,5
Kohlensaure Kalkerde	73,54	62,2

hepatisch riechende Schlacken, welche beide bei 1890° im Kohlentiegel gut geschmolzen waren.

Ein Sulphosilicat von Baryt und Thon aus 54 Kieselerde,

30,5 Schwerspath und 26 Thonerde erhielt er bei 1932° nur zu einer blasigen Masse zusammengeschmolzen.

Silicate der schweren Metalloxyde.

Zur Erzeugung von Silicaten der eigentlichen Metalloxyde hat man als höchste Temperatur die eines scharf ziehenden Windofens angewandt. Die Chrom-, Molybdän-, Wolfram-, Titanoxyde &c. bilden mit Kieselerde keine einfachen schmelzbaren Verbindungen.

Alle einfachen Zinksilicate sind unschmelzbar, sie schmelzen jedoch in Verbindung mit anderen Basen. B. erhielt aus verschiedenen Silicaten des Zinkoxydes und der Kalkerde $3ZnO, SiO^3 + 3CaO, SiO^3$, $3ZnO, 2SiO^3 + 3CaO, 2SiO^3$ und $ZnO, 3SiO^3 + CaO, SiO^3$ gut geschmolzene Gläser, ebenso aus Zink- und Thonerdesilicaten, $3ZnO, 2SiO^3 + Al^2O^3, 2SiO^3$. Winkler und Kersten untersuchten Silicate von Zinnoxyd, konnten sie jedoch nicht einmal zu gefritteten Massen erhalten. Zinnoxydsilicat und Eisenoxydsilicat gab nur eine schwach gesinterte Masse. Dagegen erhielt Winkler durch Zusammenschmelzen von Zinnoxyd und Eisenoxyd, in dem Verhältnisse von $2Fe^2O^3, 3SnO^2$ eine Schlacke, welche Krystallisation zeigte. Zinnoxyd, Eisenoxyduloxyd, Kieselerde und Thonerde zusammengeschmolzen, gaben eine sehr flüssige schwarze Schlacke.

Von den Eisenoxydsilicaten untersuchte B.

	Fe^2O^3, SiO^3 und	$Fe^2O^3, 2SiO^3$
Kieselerde	33,7	54,7
Rothes Eisenoxyd	62,3	45,3

und fand sie beide unschmelzbar. Ebenso scheinen Eisenoxyd- und Thonerdesilicate unschmelzbar zu sein, dagegen das Singulosilicat von Eisenoxyd und Kalkerde $Fe^2O^3, SiO^3 + 3CaO, SiO^3$ eine schmelzbare Verbindung zu geben.

Von Eisenoxydulsilicaten wurden untersucht

	$6FeO, SiO^3$,	$3FeO, SiO^3$,	$3FeO, 2SiO^3$,	FeO, SiO^3
	(I)	(II)	(III)	(IV)
Kieselerde	18	31	47,5	57,5
Eisenoxydul	82	69	52,5	42,5

und zu ihrer vollständigen Bildung in eisernen Tiegeln ist bei II. nach P. 1789°, bei III. dagegen 1832° erforderlich. Nach B. ist ebenfalls II. am leichtflüssigsten, dann folgt III., IV. und I.

Die Schmelzbarkeit der Manganoxydulsilicate scheint von der der Eisenoxydulsilicate nicht sehr abweichend zu sein. B. untersuchte

	$6MnO, SiO^3$,	$3MnO, SiO^3$,	$3MnO, 2SiO^3$,	$3MnO, 4SiO^3$
	(I)	(II)	(III)	(IV)
Kieselerde	18,0	33,8	46,6	64,0
Manganoxydul	82,0	66,2	53,4	36,0

und nach ihm scheint III. am leichtflüssigsten zu sein, dann II., I. und IV. zu folgen.

B. hat ausserdem Silicate von Manganoxydul mit einfachen Erdensilicaten zusammengeschmolzen, ebenso auch Eisenoxydulsilicate mit Erdensilicaten, auch Eisenoxydulbisilicat mit Manganoxydulbisilicat und schmelzbare Verbindungen erhalten, die im Allgemeinen leichtflüssiger zu sein scheinen, als die entsprechenden Silicate je zweier Erden. Ihre Schmelzpuncte sind aber zur Zeit noch nicht bestimmt.

Kupferoxydsilicat darzustellen, ist bis jetzt nicht gelungen.

Von den Kupferoxydulsilicaten hat B.

	$3Cu^2O, SiO^3$,	$3Cu^2O, 2SiO^3$,	Cu^2O, SiO^3
	(I)	(II)	(III)
Kieselerde	17,7	30,1	39,3
Kupferoxydul	82,3	69,9	60,7

untersucht. Sie scheinen etwas strengflüssiger, als die Eisenoxydulsilicate zu sein. B. bezeichnet II. als das leichtflüssigste, III. als das strengflüssigste.

Kupferoxydulsingulosilicat mit Thonerdesingulosilicat, $3Cu^2O, SiO^3 + Al^2O^3, SiO^3$, gibt nach B. eine schmelzbare Verbindung.

Antimonsingulosilicat, Sb^2O^3, SiO^3

Antimonoxyd	76,7
Kieselerde	23,3

schmilzt nach B. in der Weissgluth zu einem durchscheinenden Glase.

Von den Bleioxydsilicaten untersuchte B.

	$3PbO, SiO^3$, (I)	$3PbO, 2SiO^3$, (II)	PbO, SiO^3, (III)	$PbO, 2SiO^3$ (IV)	und $PbO, 4SiO^3$ (V)
Kieselerde	12,2	21,7	29,4	43,6	62,6
Bleioxyd	87,8	78,3	70,6	54,4	37,4

Sie sind im Allgemeinen bei weitem leichtschmelzender, als die bisherigen Metalloxydsilicate und schmelzen die ersten IV., besonders die beiden ersten, schon in der Probiermuffel, V. bedarf jedoch zum Schmelzen einer etwas höheren Hitze (also über 1173⁰). Das Bleioxyd kann alle Silicate ohne Ausnahme schmelzbar machen, wenn es in angemessener Menge hinzugesetzt und dessen Reduction verhindert wird.

Vom Wismuthoxyde weiss man, dass es noch flussbefördernder als Bleioxyd ist.

Silberoxydsilicat ist bis jetzt noch nicht rein dargestellt, dagegen geht das Silberoxyd bei den Blei- und Silberhüttenprocessen Verbindungen mit anderen Silicaten ein und wirkt dann nach B. noch flussbefördernder als das Bleioxyd.

Die Silicate des Kalis und Natrons sind von allen entsprechend zusammengesetzten Silicaten die leichtschmelzendsten. 1 Theil Kieselerde mit 3 Theilen kohlensaurem Kali oder Natron schmelzen in einer sehr schwach geheizten Probiermuffel. Kali- und Natronsilicate zusammengemengt sind noch leichtschmelzender als die einzelnen Silicate.

Hauptresultate aus den Schmelzproben.

Die bisher angestellten Schmelzversuche führen zu dem Resultate, dass die Schmelzbarkeit zusammengesetzter Silicate stets und mitunter sehr viel grösser ist, als die Rechnung für die mittlere Schmelzbarkeit der integrierenden einfachen Silicate ergeben würde. Alle oben angeführten Silicate aus je zwei Erden oder Metalloxyden werden daher durch ein geeignetes noch hinzutretendes drittes, viertes &c. Silicat leichtschmelzender gemacht.

P. hat beobachtet, dass die Temperatur, welche erforderlich ist, um zusammengesetzte Silicate aus den einzelnen freien Erden zu bilden, beträchtlich höher liegt, als die Temperatur, bei welcher dieselben bereits gebildeten Silicate wieder in Fluss gebracht werden können. Er schmolz zwei gewöhnlichen Eisenhohofenschlacken entsprechende Verbindungen zusammen und

fand, dass zur Bildung von diesen beiden Schlacken aus den einzelnen Bestandtheilen 1876° erforderlich waren, dass aber die eine der durch dieses Zusammenchmelzen gebildeten Schlacken schon bei 1431°, die andere bei 1445° wieder in Fluss zu bringen war. P. brachte ferner zu zwei anderen Silicaten die einzelnen Bestandtheile in solchen Verhältnissen zusammen, wie sie sich gewöhnlich in den Freiberger Rohschlacken zeigen, und fand, dass zu ihrer vollständigen Bildung und Schmelzung bei der einen Probe 1675—1690°, bei der andern 1717—1730° erforderlich waren. Die von der ersten Probe erhaltenen Schlacken bedurften, um wieder geschmolzen zu werden, 1331°, die von der zweiten Probe zu demselben Zweck 1360°. Ein anderes Silicat wog P. den Freiberger Bleischlacken entsprechend zusammen und fand, dass zu seiner vollständigen Bildung und Schmelzung 1445—1460° erforderlich waren, dass dagegen die gebildeten Schlacken bei 1317° wieder in Fluss kamen. Auch wog P. noch ein anderes Silicat den Freiberger Schwarzkupferschlacken entsprechend zusammen und fand, dass zu dessen vollständiger Bildung und Schmelzung 1546—1560° erforderlich waren, dass dagegen die gewonnenen Schlacken bei 1331—1345° wieder in Fluss kamen.

Bei den Schmelzofenprocessen werden die sich bildenden Schlacken, ausser häufig bei den Eisenhütten, nicht aus den freien einzelnen Bestandtheilen zusammengeschmolzen, sondern sie bilden sich theils aus zugeschlagenen, bereits früher gebildeten Silicaten (Schlacken), theils aus den in den Erzen &c. in oft mannigfacher Verbindung enthaltenen Oxyden. Die Temperatur, welche daher zur Bildung der neuen Schlacken in den Schmelzöfen in diesem Falle angewendet werden muss, fällt zwischen den Schmelzpunct der neu gebildeten Schlacke und die Temperatur, welche erforderlich sein würde, diese neue Schlacke aus den einzelnen einfachen Oxyden zu bilden. P. hat auch hierüber einige Versuche angestellt und gefunden, dass zur Bildung und Schmelzung von 4 ähnlich oder gleich zusammengesetzten Rohschlacken wie oben, jedoch aus solchen Stoffen, wie sie beim Betriebe von der Hütte genommen werden, eine Temperatur von 1560° erforderlich war, und dass die erhaltenen

4 Schlacken bei 1345° wieder in Fluss kommen. Oben war die zur Bildung einer solchen Schlacke aus den einzelnen freien Bestandtheilen erforderliche Temperatur als zu 1690°—1717° gefunden angegeben; für den Schachtofenbetrieb wären demnach 130—157° weniger erforderlich, um aus Erzen und vorgeschlagenen Schlacken eine neue Schlacke von derselben Zusammensetzung, wie aus den einzelnen Bestandtheilen zu bilden. Ferner fand P., dass zur Bildung von 2 ähnlichen oder gleichen Bleischlacken wie oben, wenn die Stoffe wie beim Betriebe genommen wurden, 1431° erforderlich waren und dass die beiden erhaltenen neuen Schlacken bei 1317° schmolzen. Zur Bildung der Bleischlacken aus den einzelnen Bestandtheilen waren, wie oben angeführt wurde, 1445—1460° erforderlich, hier nur 1431°. Die Differenz betrug also nur circa 30°.

Über Aluminate ist bis jetzt nur wenig bekannt und in Bezug auf Schlackenbildung sind sie auch von einem weit untergeordneteren Interesse. S. stellte die Singulo-, Bi- und Trialuminate der Kalkerde, $3\,CaO, Al^2O^3$, $3\,CaO, 2\,Al^2O^3$, CaO, Al^2O^3, dar und erhielt bei sehr hoher Temperatur dem Wachse im Ansehen ähnliche Körper. Von den Doppelaluminaten der Kalk- und Talkerde brachte B. und vor ihm Achard einige zum Flusse. Das Natronaluminat NaO, Al^2O^3 erhielt Schaffgotsch [1] schon in der stärksten Hitze der Spirituslampe geschmolzen.

Chemische u. metallurgische Nomenclatur.

Während der Chemiker dasjenige Silicat für ein neutrales hält, in welchem der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure dreimal so gross ist, als in der Base, so nennt der Metallurg das ⅓ Silicat des ersteren, in welchem die Sauerstoffmengen in Säure und Base gleich sind, ein neutrales oder Singulosilicat und geht davon bei der Bezeichnung der übrigen Silicate, wie sich aus nachstehender Zusammenstellung ergibt, aus:

		Chemiker.	Metallurg.
$6\,FeO, SiO^3$	$= 2\,Fe^2O^3, SiO^3$	= ⅙ Silicat	= Subsilicat.
$3\,FeO, SiO^3$	$= Fe^2O^3, SiO^3$	= ⅓ Silicat	= Singulosilicat.
$3\,FeO, 2\,SiO^3$	$= Fe^2O^3, 2\,SiO^3$	= ⅔ Silicat	= Bisilicat.
FeO, SiO^3	$= Fe^2O^3, 3\,SiO^3$	= neutral	= Trisilicat.

[1]) Poggend. Ann. Bd. XXXXIII, pag. 117.

In manchen metallurgischen und docimastischen Schriften (z. B. in Berthier's Handbuch der metallurgisch-analytischen Chemie, deutsch von Kersten. Leipzig 1836. — Merbach's Anwendung der erwärmten Gebläseluft. Leipzig 1840, pag. 312) findet sich eine von der üblichen chemischen abweichende Zeichensprache für die Silicate.

Man bedient sich der Cursivschrift und bezeichnet 1 Atom Kieselsäure mit *S* und diejenige Menge Base, welche 3 Atom Sauerstoff enthält, sich also mit 1 Atom Kieselsäure zu einem Singulosilicat verbindet, mit dem ersten Buchstaben &c. seines lateinischen Namens. So bedeutet:

$S = SiO^3$	$F = Fe^2O^3$
$A = Al^2O^3$	$f = 3\,FeO$
$B = 3\,BaO$	$Mn = Mn^2O^3$
$C = 3\,CaO$	$mn = 3\,MnO$
$K = 3\,KO$	$aq = HO$
$N = 3\,NaO$	
$M = 3\,MgO$	

Es lassen sich nach Vorstehendem die Formeln des Chemikers in die des Metallurgen (und Mineralogen) leicht überführen und umgekehrt, wie nachstehende Beispiele zeigen:

$$3\,(CaO,\,SiO^3) + 4\,(Al^2O^3,\,3\,SiO^3) + 6\,HO = CS^3 + 4\,AS^3 + 6\,aq$$
$$2\,(BaO,\,SiO^3) + Fe^2O^3,3\,SiO^3 = 2\,BS^3 + FS^3$$
$$Fe^2O^3,\,SiO^3 + 2\,[(CaO,FeO)^3,\,SiO^3] = FS + 2\,(C,f)\,S.$$

II. Zusammenstellung der Wärmeeffecte von Brennmaterialien, der verschiedenen Grade des Glühens und der Schmelzpuncte verschiedener Metalle und Hüttenproducte [1].

	Absoluter Wärmeeffect C = 1	Specifischer Wärmeeffect C = 1	Pyrometrischer Wärmeeffect. Schmelztemperat. Glühhitze.
Zinn, Wismuth, Blei, Zink und Antimon schmelzen	—	—	230—512° C.
Anfangendes Glühen	—	—	525
Dunkelrothgluth	—	—	700
Anfangende Kirschrothgluth	—	—	800
Starke Kirschrothgluth	—	—	900
Rothe Glätte schmilzt	—	—	954
Völlige Kirschrothgluth	—	—	1000
Roh-, Blei- und Kupferstein schmelzen	—	—	1000—1050
Silber schmilzt	—	—	1023
Schwarzkupfer schmilzt	—	—	1027
Dunkel Gelbrothgluth	—	—	1100
Gold schmilzt	—	—	1102
Kupfer schmilzt	—	—	1173
Helles Glühen	—	—	1200
Weissgluth	—	—	1300
Blei- und Bleisteinschlacken schmelzen	—	—	1315—1330
Rohschlacke schmilzt	—	—	1330—1360
Schwarzkupferschlacke schmilzt	—	—	1345
Eisenhohofenschlacke schmilzt	—	—	1390—1430
Starke Weissgluth	—	—	1400
Gasförmige Brennmaterialien	0,080—0,205	0,00010—0,00027	1450—1850
Blendende Weissglühhitze	—	—	1500—1600
Gusseisen	—	—	1500—1700
Holz	0,36—0,62	0,41—0,28	1675—1750
Torf	0,37—0,65	—	1575—2000
Stahl	—	—	1700—1900
Braunkohle	0,43—0,85	—	1800—2200
Stabeisen	—	—	1900—2100
Steinkohle mit 5 Procent hygr. Feuchtigkeit und 5 Procent Asche	0,79—0,96	1,06—1,44	2200—2350
Torfkohle	0,33—0,85	—	2050—2350
Holzkohle	0,64—0,97	0,10—0,20	2100—2450
Coks mit nicht über 5 Proc. Asche	0,84—0,97	0,33—0,46	2350—2450
Platin	—	—	2534

[1]) Scheerer, Metallurgie. I., 378.

III. Atomgewichte und specifische Gewichte der einfachen Körper.

		Atomgew.	Spec. Gew.
Aluminium . .	Al	13,7	2,67
Antimon . .	Sb	120,3	6,7
Arsen . . .	As	75	5,7
Baryum . . .	Ba	68,5	4,0
Beryllium . .	Be	4,7	—
Blei . . .	Pb	103,7	11,4
Bor . . .	B	10,9	—
Brom . . .	Br	80	2,9
Cadmium . .	Cd	56	8,6
Calcium . . .	Ca	20	3,1
Cerium . . .	Ce	47	—
Chlor . . .	Cl	35,5	2,4
Chrom . . .	Cr	26,7	6,0
Didym . . .	D	48	—
Eisen . . .	Fe	28	7,7
Erbium . . .	E	—	—
Fluor . . .	Fl	19	—
Gold . . .	Au	197	19,2
Jod . . .	J	127,1	4,9
Iridium . . .	Ir	99	15,8
Kalium . . .	K	39,2	0,8
Kobalt . . .	Co	29,5	8,5
Kohlenstoff . .	C	6	3,5
Kupfer . . .	Cu	31,7	8,8
Lanthan . . .	La	47	—
Lithium . . .	Li	6,5	—
Magnesium . .	Mg	12	1,78
Mangan . . .	Mn	27,6	8,0
Molybdän . .	Mo	46	8,6
Natrium . . .	Na	23	0,9
Nickel . . .	Ni	29,6	9,0
Niobium . . .	Nb	—	—
Norium . . .	No	—	—
Osmium . . .	Os	99,6	10,0

		Atomgew.	Specif. Gew.
Palladium . .	Pd	53,3	12,0
Phosphor . .	P	31	1,7
Platin . . .	Pt	98,7	21,4
Quecksilber . .	Hg	100	13,5
Rhodium . .	Rh	52,2	11,2
Ruthenium . .	Ru	52,2	—
Sauerstoff . .	O	8	1,1
Schwefel . .	S	16	1,9
Selen . . .	Se	39,5	4,3
Silber . . .	Ag	108,1	10,5
Silicium . .	Si	21,3	—
Stickstoff . .	N	14	0,9
Strontium . .	Sr	43,8	—
Tantal . . .	Ta	184	—
Tellur . . .	Te	64,2	6,2
Terbium . .	Tb	—	—
Thorium . .	Th	59,6	—
Titan . . .	Ti	25	5,3
Uran . . .	U	60	—
Vanadium . .	V	68,6	—
Wasserstoff . .	X	1	0,07
Wismuth . .	Bi	208	9,8
Wolfram . .	W	92	17,4
Yttrium . .	Y	—	—
Zink	Z	32,6	6,8
Zinn . . .	Sn	58	7,3
Zirkonium . .	Zr	22,4	—

Ein Unterschied zwischen Atom und Aquivalent ist nicht gemacht worden, so dass z. B. Cl, H, Sb &c. den Werth der früheren Doppelatome haben.

Register.

A.

B.

DRUCK DER SCHWEIGERSCHEN OFFICIN ZU CLAUSTHAL.

Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Kupfers, von Plessy und Moreau.

Die zu untersuchende Probe wird in einer Mischung von reiner rauchender Salzsäure und chlorsaurem Kali (8 Cubikcentim. HCl und 1,2 Grm. KO,ClO_5 für 1 Grm. Substanz) aufgelöst. Man lässt die Einwirkung in der Kälte unter Umschütteln stattfinden und unterstützt sie nur zuletzt durch gelindes Erwärmen, indem man sich hütet, die Flüssigkeit bis zum Kochen zu erhitzen. Nachdem die Lösung erfolgt ist, bringt man Schwefelsäure und darauf Wasser (2 Cubikcentim. Schwefelsäure und ebensoviel Wasser für 1 Gram. Substanz) hinzu und lässt 5–6 Minuten lang lebhaft kochen, wodurch die Chlorsäure vollständig zersetzt und das Chlor ausgetrieben wird. Man fügt sodann Salmiak und unmittelbar darauf Wasser (ca 6 Grm. Salmiak und 20 Cubikcentim. Wasser) zu und vermischt endlich die Flüssigkeit mit soviel Ammoniak, dass sie noch schwach sauer bleibt, was am besten auf die Weise zu erreichen ist, dass man erst Ammoniak in schwachem Ueberschuss und darauf einige Tropfen Salzsäure bis zur ganz schwach sauren Reaction hinzufügt. Man lässt die Flüssigkeit nun in einem Kölbchen lebhaft kochen und bringt, während sie kocht, und ohne dass man Kölbchen dabei vom Feuer entfernt, einen vorher gewogenen, zu einer Spirale gewund

ein Streifen Kupferblech hinein; dieser Streifen muss dünn sein und etwa das 3 ½ fache Gewicht der angewendeten Probe haben. Die Flüssigkeit entfärbt sich bei fortgesetztem Kochen alsbald, indem ihre Farbe erst aus Grün in Gelb übergeht und die gelbe Farbe sich nachher auch verliert. Nachdem sie nach Verlauf von ... bis ... Stunden farblos geworden ist, ... es aus dem Kolbchen heraus, ... es sofort mit Wasser, kehrt es ... einen Tiegel um, so dass das ...erblech herausfällt, trocknet dann ... wiegt es; der Gewichtsverlust, den ... erlitten hat, giebt den Kupfergehalt der angewendeten Probe an. Wenn ... Salzsäure Zink, Blei oder Zinn enthält, so wird dadurch die Brauchbarkeit der Methode nicht beeinträchtigt. Nur ... so ist es mit Eisen, welches bekanntlich, wenn es als Oxyd aufgelöst ist, durch metallisches Kupfer in Oxydul übergeführt wird.

Aus ... Zeitschrift, April 18..

Hier von Polyt. Centralblatt entlehnt.

L. Jansen.

Taf. I.

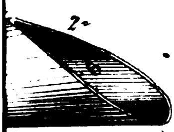


Fig. 9.

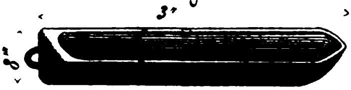


Fig. 11.



Fig. 14.

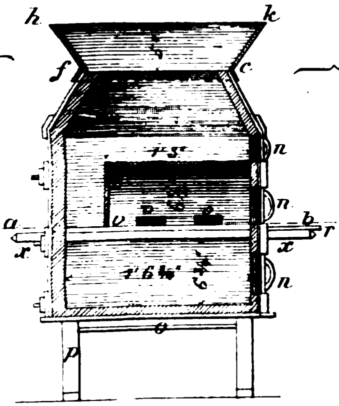
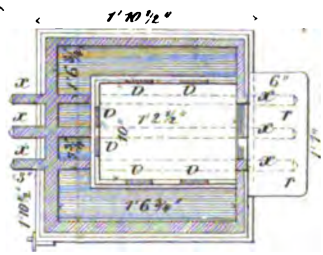


Fig. 15.



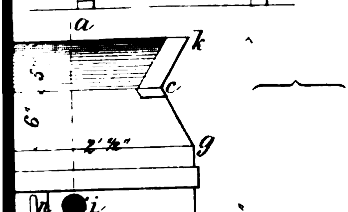
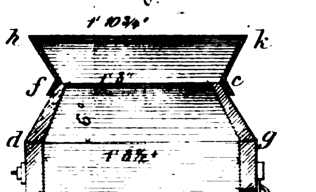


Fig. 17.



Lith. Anst. von J. Steinmetz Meissen.

ein Streifen Kupferblech beimische; dieser Streifen muss dünn sein und etwa das 3 ½ fache Gewicht der angewendeten Probe haben. Die Flüssigkeit entfärbt sich bei fortgesetztem Kochen alsbald, indem ihre Farbe erst aus Grün in Gelb übergeht und die gelbe Farbe sich nachher ganz verliert. Nachdem sie nach Verlauf von [illegible] bis 20 Stunden farblos geworden ist, [illegible] sie aus dem Kölbchen heraus, spült sofort mit Wasser, kehrt es [illegible] einem Tiegel um, so dass das [Kupf]erblech herausfällt, trocknet das [Kupfer] ... es; der Gewichtsverlust, den es erlitten hat, giebt den Kupfergehalt der angewendeten Probe an. Wenn die Substanz Zink, Blei oder Zinn enthält, so wird dadurch die Brauchbarkeit der Methode nicht beeinträchtigt. Anders ist es mit Eisen, welches bekanntlich, wenn es als Oxyd aufgelöst ist, durch metallisches Kupfer in Oxydul übergeführt wird. —

Aus Le Technologiste, Avril 1859,

Hier vom Polyt. Centralblatt entlehnt.

L. Jani.

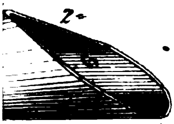


Fig. 9.

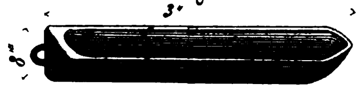


Fig. 11.

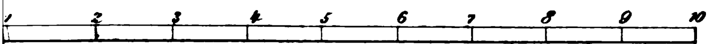


Fig. 14.

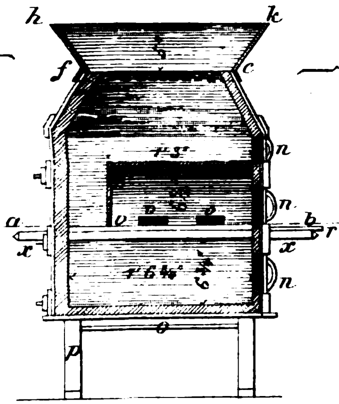
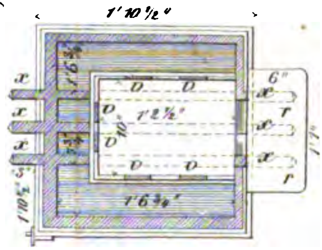


Fig. 15.



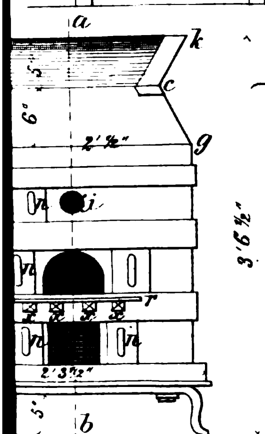
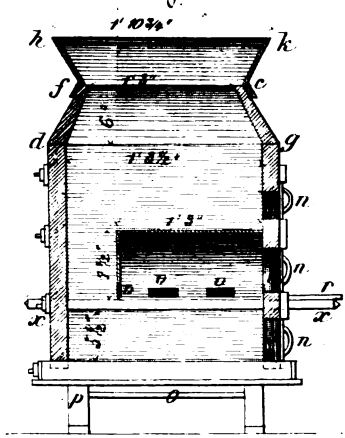


Fig. 17.



Lith. Anst. von J. Steinmetz, Meissen.

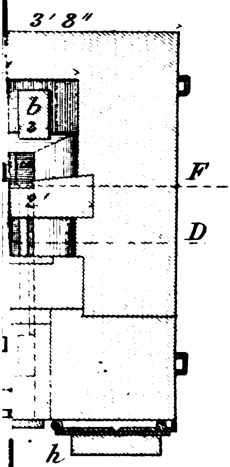


Fig. 34.

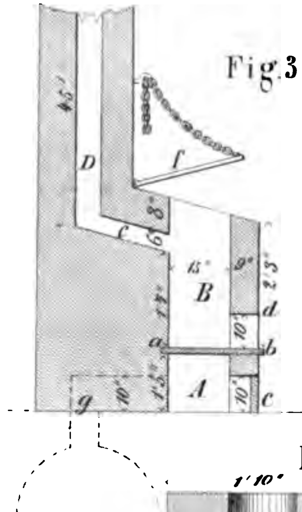


Fig. 37.

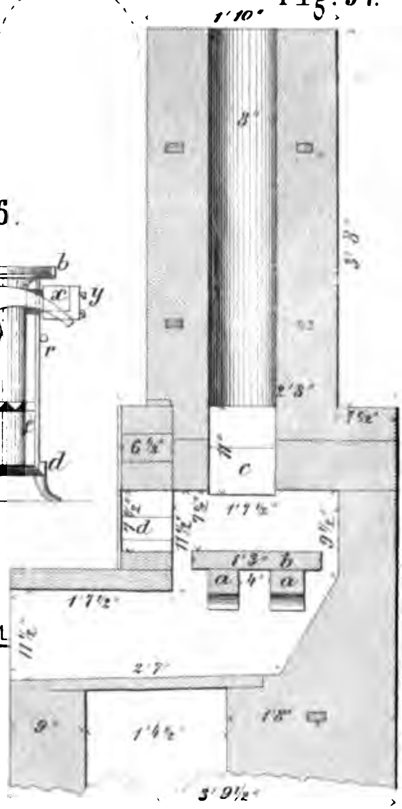
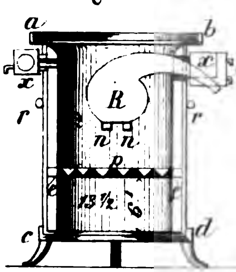
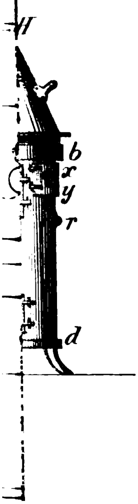


Fig. 36.





Lith. Anst. v. J. Steinmetz, Meissen.

Taf. III.

Fig. 58.

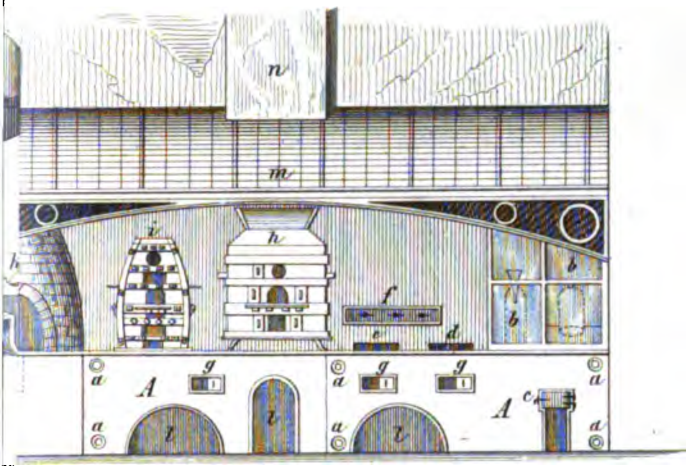


Fig. 64.

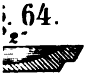


Fig. 65.



Fig. 69.

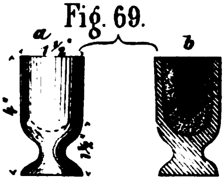


Fig. 70.



Fig. 66.



Fig. 72.

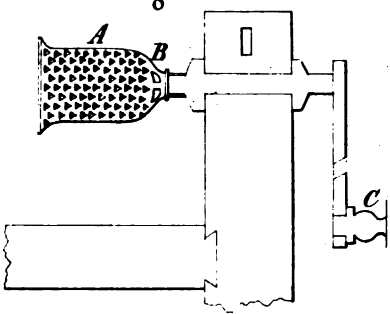


Fig. 73.



Fig. 71.

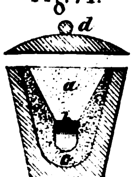
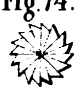


Fig. 74.



Lith. Anst. v. J. Steinmetz, Meissen.